



TESIS DOCTORAL

ESTUDIO DE TERMOFLUENCIA EN PLOMO-BISMUTO LÍQUIDO DE ACEROS FERRÍTICO-MARTENSÍTICOS MEDIANTE EL USO DE PROBETAS MINIATURA

Autor:

REBECA HERNÁNDEZ PASCUAL

Director:

MARTA SERRANO GARCÍA

Tutor:

MÓNICA CAMPOS GÓMEZ

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E
INGENIERÍA QUÍMICA**

Leganés, diciembre 2015

TESIS DOCTORAL

ESTUDIO DE TERMOFLUENCIA EN PLOMO-BISMUTO LÍQUIDO DE ACEROS FERRÍTICO-MARTENSÍTICOS MEDIANTE EL USO DE PROBETAS MINIATURA

Autor: Rebeca Hernández Pascual

Director: Marta Serrano García

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente: Gerardo Garcés Plaza

Vocal: Francisco Javier Martín Muñoz

Secretario: Elisa María Ruiz Navas

Calificación:

Leganés, de de

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en la División de Materiales estructurales del CIEMAT con la tutela de la Universidad Carlos III de Madrid, a través de una ayuda para personal investigador en formación del CIEMAT, cuya convocatoria fue publicada en el BOE nº 137, de 9 de junio de 2011.

A mis padres, Javier y Teresa

A Daniel

Agradecimientos

Quisiera agradecer en primer lugar toda la dedicación, disposición y ayuda que me ha brindado mi directora de tesis, Marta Serrano. Cuando hace 4 años tuve la oportunidad de realizar esta Tesis doctoral, y fui por primera vez al CIEMAT, apenas me bastaron cinco minutos con Marta para saber que mi decisión de cambio de rumbo profesional había sido la acertada. En ella no solo he encontrado una directora de Tesis, sino una compañera, una buena profesora, una persona capaz de compartir toda su experiencia, y por supuesto, una buena jefa. Gracias por hacerme participe no solo de conocimientos centrados en mi Tesis, sino dejarme participar en otros proyectos, ensayos, en viajes, reuniones y congresos, con el fin de conseguir no solo un enriquecimiento profesional sino también personal. Muchas gracias, porque aprender cada día al lado de una gran investigadora, es siempre mucho más fácil.

A mi tutora Mónica Campos, por toda su ayuda, disposición y rápida respuesta ante cualquier duda o problema que nos hemos podido encontrar en estos años.

A toda la División de Materiales Estructurales del CIEMAT, porque en estos años todos habéis aportado, de una forma u otra, vuestro granito de arena para el desarrollo de esta Tesis.

En especial, quiero destacar la ayuda de Jose Manuel, por llevar de forma impecable el laboratorio de termofluencia, por su rápida disposición, y por encontrar siempre soluciones a cualquier problema o reto que nos hemos podido encontrar durante estos 4 años.

También agradecer a mis compañeros de Unidad de Comportamiento mecánico: Dani y Antonio. Gracias Dani, por estar a mi lado desde el primer día que entré, gracias no solo por tu gran labor en esta Unidad, sino por haber encontrado en ti un verdadero amigo, que ha sabido estar en los mejores momentos pero también los más difíciles, siempre con la mejor disposición. También agradecer la labor de Antonio, y esas horas de ensayo de termofluencia-fatiga, el que le hayas dedicado tu tiempo a la lectura de mi tesis, espero también haber encontrado un amigo.

A Javi, por todo el concommitamiento en metales líquidos que me dejó en herencia y por haberme respondido a cualquier duda a pesar de la distancia.

A Marta N. por dedicarme su tiempo en la recta final y más complicada de la Tesis, leyendo, revisando y aportando todo lo posible en la mejora de la misma.

A Elena, Yolanda y David, quienes también han participado en el buen desarrollo experimental de la Tesis, siempre dispuestos a ayudar en todo.

Por supuesto, a Elvira y Manu, que junto con Dani hemos formado el cuarteto perfecto de compañeros-amigos. Me encanta saber que siempre puedo contar con vosotros, y más aun de compartir y celebrar siempre con vosotros momentos especiales. Nunca se nos acaban los planes...

A los que ya no están, como David, Antonio, Andrea, y muy en especial a Diego, quien guió mis primeros pasos en el CIEMAT, siendo el mejor compañero de despacho, y quien ha seguido apoyándome a pesar de la gran distancia.

A todos los cafeteros de las 10 de la mañana: además del cuarteto, a Susana, Gonzalo...y ¡todos los demás! por esos momentos de desconexión y risas. Y también a otros compañeros, como Merche y Nacho, que siempre me han brindado su ayuda.

Por otro lado agradecer a mi familia, y muy en especial a mis padres, todo el apoyo recibido durante mi larga vida académica, por siempre haberme dado todo lo mejor, con el mayor cariño. Está claro que sin vosotros, llegar hasta aquí hubiera sido imposible.

A mis amigas, por todo lo vivido en estos años y lo que nos queda por vivir.

A Daniel, mi mitad, mi compañero de vida, mi amor, mi amigo... Gracias cariño por estar siempre a mi lado, por apoyar toda y cada una de las decisiones que he tomado, siempre pensando en lo que me haría cada día más feliz. Por buscarme una sonrisa en los malos momentos, por celebrar todo lo bueno y superar todo lo malo, por compartir todo conmigo, por darme todo sin pedirme nada... También llegar hasta aquí sin ti, no hubiera sido posible. Y por supuesto muchas gracias por el regalo que me acabas de hacer, el más bonito de todos...

Y finalmente a ti, que sin conocerte, ya te has convertido en lo más importante.

A todos vosotros... ¡MUCHAS GRACIAS!

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN Y ABSTRACT	1
<hr/>	
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	7
<hr/>	
1.1 Sistemas de IV Generación	8
1.2 Materiales candidatos a sistemas de IV Generación	12
1.2.1 Reto a corto plazo: Aceros ferrítico/martensíticos (F/M)	14
1.2.2 Reto a largo plazo: Aceros ODS	17
1.3 Estudio del comportamiento mecánico a alta temperatura: TERMOFLUENCIA	18
1.3.1 Ley de Potencia: Influencia de la temperatura y la tensión en la velocidad de deformación	23
1.3.2 Mecanismos de deformación	25
1.3.3 Métodos de extrapolación	28
1.4 Efecto del tamaño de probeta: probetas miniatura o sub-dimensionadas	30
1.5 Compatibilidad de los aceros con el eutéctico plomo-bismuto (LBE)	33
1.5.1 Corrosión en el eutéctico plomo-bismuto	36
1.5.2 Fragilización de los aceros F/M en metal líquido (LBE): FML	40
BIBLIOGRAFÍA	43
2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	51
<hr/>	
2.1 Motivación	53
2.2 Objetivo	55
BIBLIOGRAFÍA	56
3. MATERIALES Y MÉTODOS	57
<hr/>	
3.1 Esquema general del proceso	59
3.2 Materiales	59
3.2.1 Acero T91	60
3.2.2 Acero T91-ODS	60
3.3 Mecanizado y dimensiones de las probetas	61
3.4 Métodos	64
3.4.1 Caracterización microestructural	65
3.4.2 Caracterización mecánica	70
BIBLIOGRAFÍA	81

4. RESULTADOS	83
4.1 Caracterización microestructural	85
4.2 Ensayos de dureza	87
4.3 Ensayos de tracción	88
4.4 Ensayos termofluencia en aire	90
4.4.1 Acero T91-D	91
4.4.2 Acero T91-M	96
4.4.3 Acero T91-ODS	98
4.5 Ensayos termofluencia en metal líquido	101
4.5.1 Acero T91-D	102
4.5.2 Acero T91-M	110
BIBLIOGRAFÍA	112
5. DISCUSIÓN	113
5.1 Estudio del efecto de tamaño de probeta	115
5.2 Caracterización en termofluencia	129
5.2.1 T91-D frente T91-M	130
5.2.2 T91-D y T91-M frente a T91-ODS	143
5.3 Estudio del efecto del metal líquido	148
5.3.1 Ensayos en condiciones de termofluencia: T91-D y T91-M	149
5.3.2 Ensayos en condiciones estáticas	156
BIBLIOGRAFÍA	159
6. CONCLUSIONES	163
6.1 Conclusiones relativas al efecto de tamaño de probeta en ensayos de termofluencia	165
6.2 Conclusiones relativas a la caracterización en termofluencia de aceros T91	166
6.3 Conclusiones relativas al efecto del metal líquido en los ensayos de termofluencia	166
7. LÍNEAS FUTURAS	169
8. ANEXO: PUBLICACIONES	173

RESUMEN

Las extremas condiciones de operación a las que se verán sometidos los reactores nucleares de IV Generación: alta temperatura, elevada dosis de irradiación, medio agresivo y largos tiempos de operación, hace determinante el proceso de selección de materiales para cada componente en función de todos los fenómenos degradatorios a los que pueden verse sometidos en operación durante su vida útil en planta, en comparación con los diseños actualmente en funcionamiento.

Operar a alta temperatura empleando refrigerantes agresivos como el sodio, el plomo o el eutéctico plomo-bismuto, con perspectivas de largo tiempo de vida útil de la planta (40 o 60 años) y sumando el daño por irradiación que puede provocar la fragilización e hinchamiento o swelling de los materiales entre otros fenómenos, hace imprescindible contar con materiales capaces de mantener sus propiedades mecánicas, asegurando el correcto funcionamiento de la planta con el máximo nivel de seguridad, sin olvidar los costes de fabricación y mantenimiento los cuales repercuten directamente en la rentabilidad prevista para la central.

Dicho aumento de la temperatura y tiempo de operación en estos diseños implica el estudio del comportamiento a termofluencia de los materiales candidatos en elevadas condiciones de temperatura y carga, así como en ambientes agresivos tales como el eutéctico plomo-bismuto.

El eutéctico plomo-bismuto se presenta como un buen aspirante a refrigerante para el diseño de reactor rápido debido a que permite un espectro de neutrones rápidos, baja temperatura de fusión y elevada temperatura de ebullición, no reacciona con el agua o aire, etc. La mayor desventaja que presenta es la corrosión que pueden sufrir los materiales metálicos empleados en los componentes, provocando a su vez la formación de escorias que pueden acumularse e interrumpir el correcto funcionamiento de los mismos. Un correcto pero complejo control del oxígeno puede evitar la aparición de estos problemas teniendo en cuenta siempre el material seleccionado.

Los aceros ferríticos-martensítico (F/M) como el acero T91, se presentan como unos buenos candidatos debido a sus buenas propiedades mecánicas a elevadas temperaturas y su alta resistencia al swelling.

La mejora de las propiedades de estos aceros puede llevarse por ejemplo a través de la dispersión de óxidos en su matriz ferrítica, permitiendo que los aceros F/M ODS (oxide dispersion strengthened) también sean unos buenos candidatos, ya que de este modo se pretende aumentar, entre otras propiedades, su resistencia a la termofluencia a elevadas temperaturas, pero manteniendo a su vez sus anteriores propiedades como su alta resistencia al swelling.

El estudio de estos aceros ODS como posibles materiales candidatos plantea un reto a largo plazo que permite la fabricación de pequeñas coladas experimentales cambiando las técnicas de procesamiento: molienda, sinterizado y consolidación, ajustando y añadiendo o eliminando elementos aleantes de la composición química, etc. con el fin de obtener las mejores propiedades mecánicas que permitan su aplicación en el ámbito nuclear. Este hecho da lugar a pequeñas coladas experimentales, en lugar de mayores producciones, que necesitan ser caracterizadas de forma completa a pesar de contar con una cantidad reducida de material.

El uso de las probetas miniatura o sub-dimensionadas se encuentra muy presente en la industria nuclear, conservando siempre las proporciones y relaciones de geometría normalizadas, con el objetivo de caracterizar materiales a partir de pequeñas cantidades del mismo. Este uso aún no se encuentra correctamente validado, lo que implica un estudio previo del posible efecto de tamaño de probeta en los resultados obtenidos para realizar una adecuada interpretación de los mismos y así asegurar la adecuada caracterización de los materiales.

La presente tesis doctoral se ha centrado en la caracterización mecánica en termofluencia a alta temperatura de los aceros ferrítico-martensíticos: T91 y T91-ODS como materiales candidatos a reactores de IV Generación en aire y en eutéctico plomo-bismuto para diferentes condiciones de operación, utilizando probetas sub-dimensionadas.

Un primer estudio del efecto de tamaño de probeta con el acero T91 ha permitido la selección de la adecuada geometría de probeta sub-dimensionada para su posterior aplicación en los ensayos de termofluencia realizados para el acero T91-ODS, así como para los ensayos realizados en eutéctico plomo-bismuto.

ABSTRACT

The expected operating conditions for Generation IV nuclear reactors are much more aggressive (high temperature, elevated dose rates, aggressive coolant and long service time) in comparison to the existing nuclear reactors. In consequence, it's necessary to qualify available materials under these condition operations and develop and characterize new materials as candidates.

The increase of temperature and the operating times, involves the study of the creep behavior of the candidate steels in aggressive environments at high temperature.

The lead-bismuth eutectic is a candidate for fast reactor coolant design because it allows a fast neutrons spectrum, has low melting point and high boiling point, does not react with water or air, etc. The main disadvantage is the corrosion of metallic materials. A correct oxygen control can prevent the corrosion of the steel through the formation of a protective oxide layer.

Ferritic-martensitic steels (F/M) are good candidates for Gen IV reactors because they have good mechanical properties at elevated temperatures and high resistance to swelling.

The F/M oxide dispersion strengthened (ODS) are also present as good candidates because they have good mechanical properties at elevated temperatures including creep, and the high swelling resistance due to the oxide particles reinforcement and ferritic matrix.

The use of miniature or sub-sized specimens allows mechanical characterization from small amount of material. Despite sub-sized specimens are widely used in nuclear industry, the size effect in creep behavior is not fully validated.

This dissertation has been focused on F/M steels creep characterization at high temperature: T91 and T91-ODS steels, as candidates for Generation IV reactors, in air and lead-bismuth eutectic for different operating conditions, using sub-sized specimens.

A previous study of the specimen size has allowed the selection of appropriate sub-sized geometry for subsequent application in creep tests.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La gran demanda energética a la que se enfrenta la población mundial debido al creciente aumento demográfico, así como el compromiso medioambiental y de preservación de recursos naturales, plantea como grandes retos energéticos el uso de fuentes de producción de energía limpias más eficientes, seguras, competitivas y a bajo coste [1-6].

La energía nuclear es un claro candidato debido a que la generación de electricidad se produce sin las emisiones de partículas o gases que puedan contribuir al cambio climático, evitando por tanto cada año la liberación de cerca de 2500 millones de toneladas de CO₂ a la atmósfera [7-8]. Por otro lado, es importante tener en cuenta la generación de residuos radiactivos derivados del uso de la energía nuclear, a pesar de que su volumen represente menos del 1% de los residuos peligrosos globales, debido a su alta toxicidad y sus elevados tiempos de vida (cientos y millones de años)[1-2,7]. Por todo ello, los actuales esfuerzos en el campo de la energía nuclear se centran en el estudio de los denominados *Sistemas de IV Generación (IV Gen)* con el objeto de obtener sistemas nucleares de producción energética económicos, seguros, competitivos, fiables, con un mayor aprovechamiento del combustible y por lo tanto una mayor reducción de los residuos nucleares [1-7].

Uno de los retos más importantes de estos diseños es que deben operar en condiciones extremas: altas temperaturas, medios muy agresivos, elevadas dosis de irradiación, etc. durante largos periodos de operación (más de 60 años), para obtener las ventajas en eficiencia, economía, competitividad, etc. que proponen. Por tanto, se hace imprescindible en el diseño de estos sistemas la selección adecuada de materiales, dependiendo de la función y condiciones de operación de cada componente, siendo a su vez necesario el estudio de los fenómenos degradatorios que pueden sufrir dichos materiales durante su vida útil y por tanto al correcto funcionamiento en operación, al mantenimiento, seguridad, etc. Así por ejemplo, las condiciones de alta temperatura pueden originar en los materiales fenómenos de termofluencia a pesar de que no cambie las condiciones de carga a las que se ve sometido el componente pudiendo llevar al deterioro e incluso a la rotura del mismo [8-12].

Por todo ello, se expondrá a continuación los aspectos teóricos más importantes relacionados con el objetivo de esta tesis: estudio en termofluencia de materiales candidatos a sistemas de IV Gen.

1.1 Sistemas de IV Generación

La evolución en la tecnología nuclear (Figura 1-1) se puede clasificar en generaciones: la I Generación incluye los primeros prototipos y centrales; la II Generación con plantas comerciales y actualmente en operación; la III y III+ Generación que engloba los avances y mejoras que presentan respecto a la anterior en seguridad, costes y optimización de la vida en planta, hasta la denominada IV Gen. Esta última generación engloba una serie de proyectos, prototipos, diseños y propuestas de reactores innovadores que desean ofrecer mejoras respecto a las actuales centrales nucleares planteando principalmente retos en materiales y combustibles [1-4,7-9].

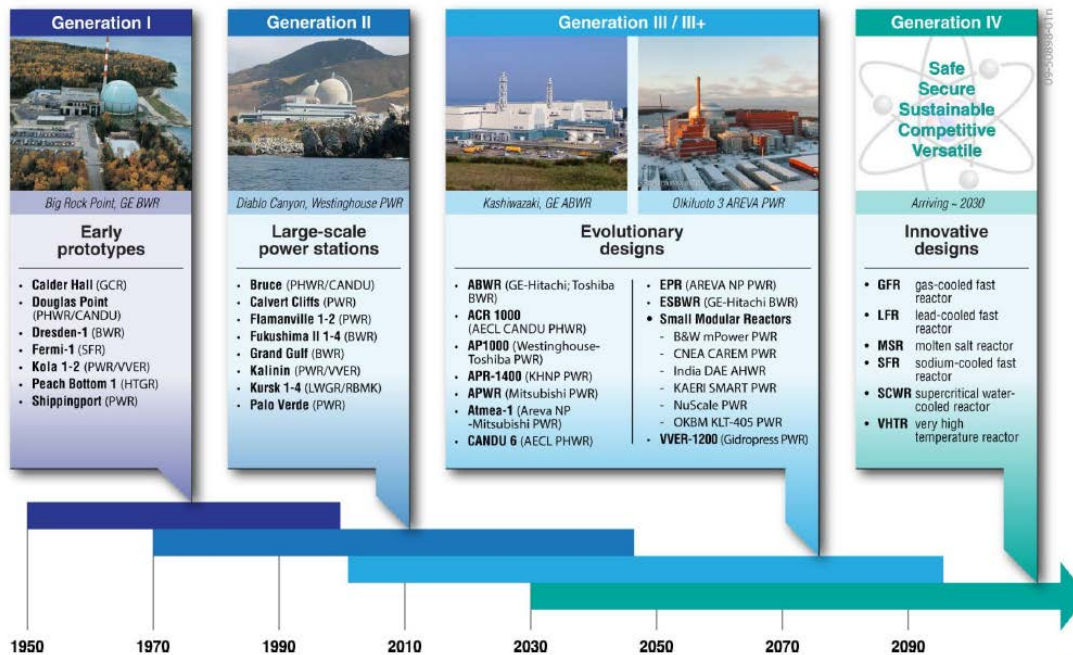


Figura 1-1. Esquema de la evolución de la energía nuclear a través de la clasificación en generaciones [5].

En el año 2000 se formó el “*Fórum Internacional IV Generación*” (GIF) con la participación de 10 países (Argentina, Brasil, Canadá, Corea, Estados Unidos, Francia, Japón, Reino Unido, Suiza y Sudáfrica) para el estudio y la contribución en el desarrollo de los sistemas de energía nuclear de IV Gen con principios tales como [1,4-5]:

- La sostenibilidad: con el deseo de preservar los recursos naturales mediante un mayor aprovechamiento del combustible y disminución de residuos, contribuyendo a la no proliferación.

- La seguridad y fiabilidad: reduciendo al máximo la probabilidad de daño de la central, añadiendo elementos de seguridad pasiva que facilite un mayor control en caso de emergencia (fenómenos de convección natural, etc.).
- Economía y competitividad: siendo plantas económicas, con costes de fabricación adecuados y con una gran optimización de la vida en planta y mantenimiento de la misma, mostrando globalmente un coste competitivo frente a otros sistemas de producción energéticos. Además estos sistemas de IV Gen pretenden a su vez ser capaces de participar en importantes aplicaciones como en la generación de calor, de producción de hidrógeno o de transporte debido a sus elevadas condiciones de operación (alta temperatura, etc.).

Los 6 diseños más prometedores de la IV Gen y cuya tecnología pretende ponerse en marcha en torno al año 2030 son (Figura 1-2):

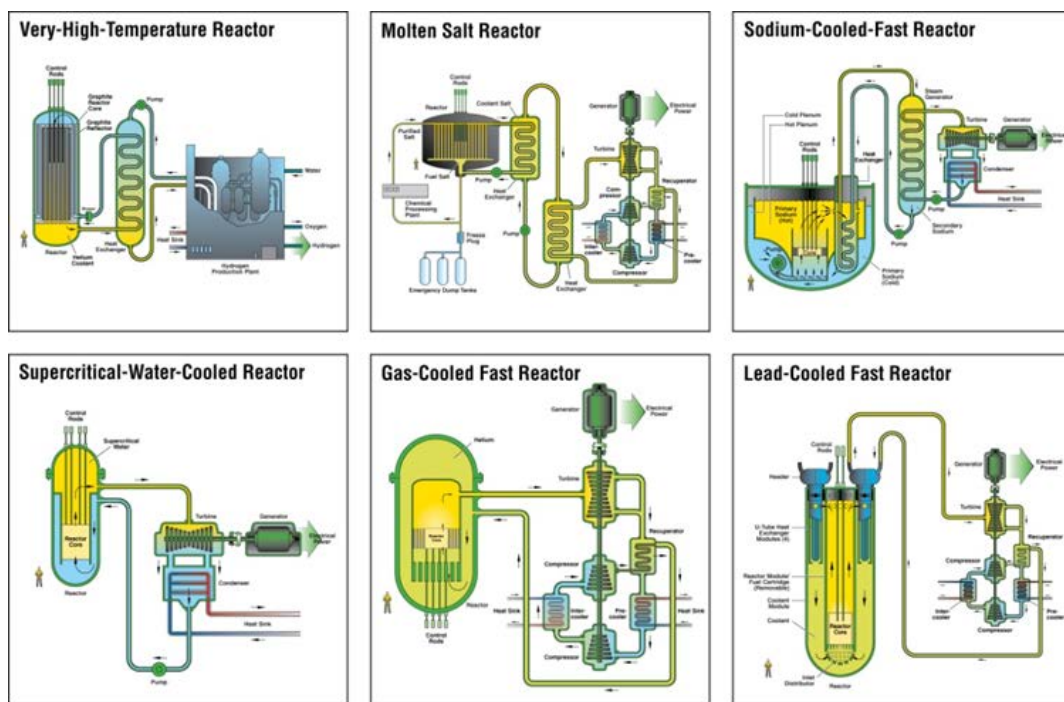


Figura 1-2. Esquema de los 6 diseños candidatos a Sistemas de IV Gen [5].

- *Reactores rápidos refrigerados por gas:* Gas-Cooled Fast Reactor (GFR).
- *Reactores rápidos refrigerados por plomo:* Lead-Cooled Fast Reactor (LFR).
- *Reactores rápidos refrigerados por sodio:* Sodium-Cooled Fast Reactor (SFR).
- *Reactores de sales fundidas:* Molten Salt Reactor Systems (MSR).
- *Reactores supercríticos refrigerados por agua:* Supercritical-Water-Cooled Reactor System (SCWR).

- *Reactores de muy alta temperatura:* Very-High Temperature Reactor System (VHTR).

La mayoría de estos sistemas han sido diseñados para formar parte de un ciclo cerrado de combustible con el fin de obtener un máximo aprovechamiento del combustible así como una disminución de residuos radioactivos [2,7]. De formas complementaria a estos sistemas se encuentra en estudio los sistemas asistidos por acelerador (Accelerator Driven System, ADS) con el objetivo estratégico de la transmutación de residuos de larga vida de tal forma que se reduzca tanto su radiotoxicidad como el volumen de los mismos [7].

Es importante destacar las condiciones de operación a las que se verán sometidas estos diseños, siendo mucho más agresivas que las que presentan actualmente los reactores de agua ligera en operación (Gen II y III) [7,9-11]:

- *Mayor temperatura:* estos sistemas operaran en temperaturas máximas comprendidas entre los 350 y 1200 °C, a diferencia de los 330 °C de los reactores de agua ligera de la actualidad. Esta elevada temperatura ocasiona la aparición de fenómenos de fluencia térmica¹ no presentes en el circuito primario de Gen II+III. Este fenómeno se puede originar a pesar de que no aumente la tensión mecánica sobre el componente, simplemente al verse sometido a una elevada temperatura durante su tiempo de vida en operación. Por otro lado, esta elevada temperatura permitiría otras aplicaciones muy prometedoras como por ejemplo en la producción termoquímica del hidrógeno.
- *Mayor dosis de irradiación:* lo que producirá un mayor efecto de la irradiación en los materiales, como puede ser un elevado endurecimiento del material, mayor fluencia por irradiación, precipitación de fases o un fenómeno conocido a través del anglicismo swelling y que produce el hinchamiento del material y que en concreto no está presente en Gen II y III debido al rango de dosis en los que actualmente se trabaja¹.
- *Refrigerantes más agresivos:* como puede ser el uso de metales líquidos como el plomo o el eutéctico plomo-bismuto (en inglés: lead-bismuth eutectic, LBE) y el sodio, originando problemas de compatibilidad, corrosión, fragilización por metal líquido, etc.
- *Largos tiempos de operación:* de más de 60 años que crean la necesidad del estudio del comportamiento en el tiempo del componente y su futuro envejecimiento en planta, mantenimiento, transferencia de conocimiento de la misma en el tiempo, etc.

¹ En la actualidad, debido a los largos tiempos de operación y dosis, de las centrales de Gen II, se están planteando la posible aparición de swelling y el fenómeno de termofluencia por irradiación en componentes internos de acero inoxidable.

Estas condiciones de operación tan agresivas hacen que sea necesario incluir todos los fenómenos a los que pueden estar sometidos los componentes en los códigos de diseño así como la necesidad de datos experimentales que nos informen del comportamiento de nuestros materiales en dichas condiciones. Por ello, actualmente los programas de IV Gen se están centrando en el estudio de los materiales para la selección de los mismos para cada componente [8-11,13-16].

En concreto, los programas europeos de materiales de IV Gen tienen como reto a corto plazo el diseño y construcción de prototipos como MYRRHA (prototipo LFR), el ASTRID (prototipo SFR) o el ALLEGRO (prototipo GFR) con el empleo de materiales ya conocidos como pueden ser los aceros austeníticos, los aceros ferrítico-martensíticos y aleaciones de base níquel, y a largo plazo la construcción de centrales de producción energética nuclear sostenible ya sea con materiales conocidos o con el desarrollo de otros nuevos como pueden ser versiones de los anteriores aceros en ODS, o aceros convencionales mejorados mediante tratamiento térmico y optimización de la composición química, etc. [13-25].

La Figura 1-3 muestra un esquema del diseño europeo del reactor refrigerado por plomo así como los modos de daño a los que puede estar sometido alguno de los componentes principales del mismo.

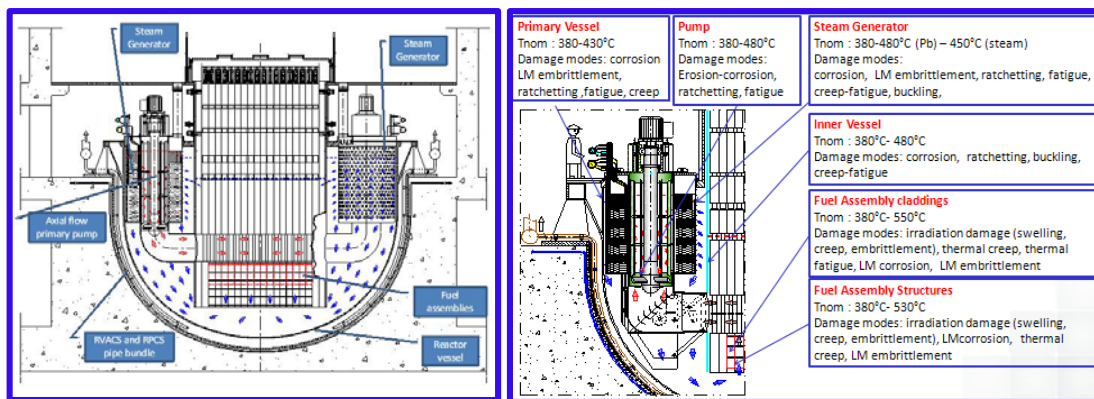


Figura 1-3. Esquema del diseño europeo de un reactor LFR indicando los modos de daño a los que se ven sometidos algunos de los componentes principales [40].

1.2 Materiales candidatos a sistemas de IV Generación

Las elevadas condiciones de operación a las que se verán sometidos los sistemas de IV Gen: alta temperatura, elevada dosis de irradiación, medio agresivo y largos tiempos de operación entre otros, hace necesario redefinir los códigos de diseño de los componentes teniendo en cuenta todos los fenómenos a los que pueden estar expuestos para asegurar la integridad de los mismos y por tanto la seguridad de las plantas. En consecuencia, los programas actuales de materiales de IV Gen se plantean dos retos importantes que afrontar [8-11,13]:

- *Reto a corto plazo:* materiales ya conocidos y empleados en reactores o plantas energéticas ya en funcionamiento, y cuyo objetivo actualmente es completar su caracterización para las condiciones tan elevadas a las que se verán expuestos y ser incluidos en los primeros prototipos de sistemas de IV Gen (Figura 1-4). Los códigos nucleares existentes (por ejemplo para alta temperatura: ASME Sección III), necesitan ampliar el rango de estudio de estas condiciones tan elevadas y que provocan la aparición de otros fenómenos a tener en cuenta, como puede ser el de la termofluencia, debido a la alta temperatura de operación para ser seleccionados y formar parte de los sistemas de IV Gen. Algunos de los materiales seleccionados son: los aceros austeníticos como por ejemplo: el acero 316L y el acero 15-15Ti, los aceros Ferríticos/Martensíticos (F/M) como puede ser: el acero T/P91 y el acero EM10 y también los aceros de base níquel como la aleación 617. En el caso de los reactores MYRRHA y ASTRID, así como también en el reactor de fusión ITER, el código de diseño es el RCC-Mx en donde ya se incluye la alta temperatura. Este código se encuentra en revisión en la actualidad [11].
- *Reto a largo plazo:* desarrollo y optimización de materiales con mejores prestaciones (propiedades, coste, fabricación, etc.) que los empleados en los prototipos para la construcción de los sistemas de IV Gen (Figura 1-2). Por ejemplo, se están estudiando las aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos (aleaciones ODS), aceros convencionales optimizados mediante tratamientos térmicos y composición química, y materiales compuestos SiC/SiC.

La Tabla 1-1 muestra las condiciones de operación y el materiales previsto para alguno de los diseños de IV Generación [29].

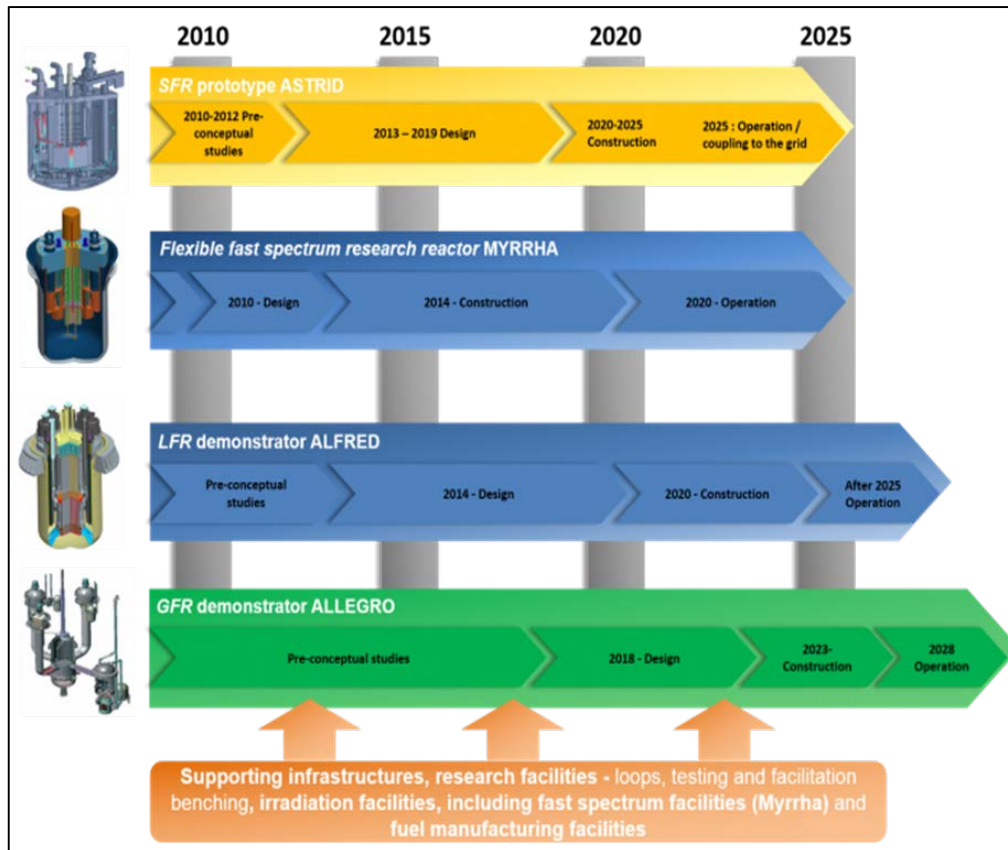


Figura 1-4. Esquema de seguimiento del desarrollo de prototipos de Sistemas de IV Generación [9].

Tabla 1-1. Condiciones de operación y material candidato para 4 de los 6 sistemas de IV Generación [29].

	SFR	GFR	LFR/ADS	SCRW
Refrigerante	Na	He	Pb, Pb-Bi eutéctico.	Agua supercrítica.
T (°C) del núcleo	390-200	600-1200	350-480	350-620
Dosis	Revestimiento 200 dpa.	60/90 dpa	Revestimiento ≈ 100 dpa; ADS/blanco ≈ 100 dpa.	Revestimiento > 10dpa.
Materiales del núcleo	Cubierta Aceros F-M. Revestimiento de aceros austeníticos o aceros ODS.	Combustible y estructuras del núcleo de SiC-SiC, ODS.	Blanco, ventana y revestimiento de aceros F/M y ODS.	Revestimiento y estructuras del núcleo. Aleaciones de Ni, aceros F/M, austeníticos y ODS.
Sistema primario	F/M o austeníticos.	Turbinas de aleaciones de Ni.	F/M o austeníticos.	Aceros austeníticos.

A continuación se presentan los aspectos y propiedades más relevantes de los materiales candidatos estudiados en el presente trabajo.

1.2.1 Reto a corto plazo: Aceros ferrítico/martensíticos (F/M).

Uno de los materiales candidatos a sistemas de IV Gen son los aceros F/M (9-12%Cr, 1-2%Mo, 0,1-0,2%C) como es el acero T91. Estos aceros fueron fuertemente desarrollados en 1950s y 1980s para aplicaciones a elevada temperatura en plantas de producción energética ya que presentan además de óptimas propiedades mecánicas, buena compatibilidad con refrigerantes, bajo coeficiente expansión, buena conductividad térmica, etc. una elevada resistencia al denominado swelling o hinchamiento por irradiación (Figura 1-5).

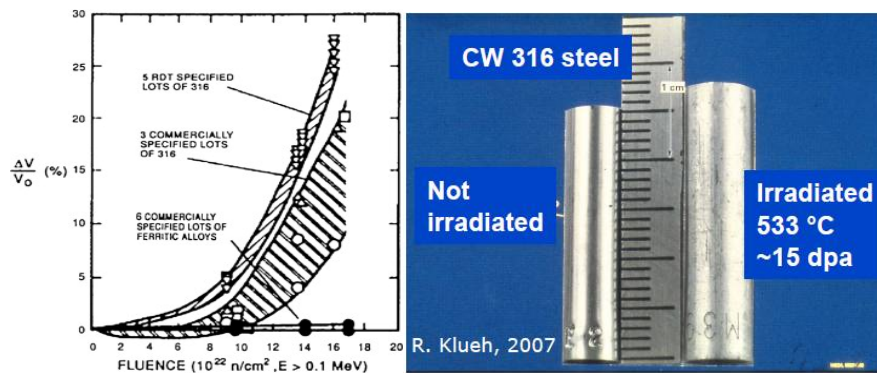


Figura 1-5. Efecto del *Swelling* inducido por irradiación en un acero austenítico 316 [26].

El swelling es un fenómeno que se caracteriza por la expansión volumétrica que sufre el material estructural por efecto de la irradiación debida a la formación de microcavidades o huecos (voids). La estructura cristalina BCC de estos aceros F/M, frente a la estructura FCC de los aceros austeníticos, les hace ser más resistentes al swelling a dosis elevadas evitando así la fragilización que sufren por ejemplo los aceros auteníticos como el acero 316Ti o el acero 15-15Ti, tal y como se puede observar en las Figura 1-6 [11,27-29].

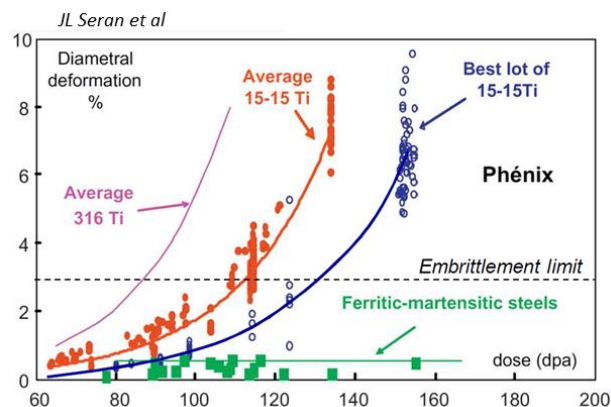


Figura 1-6. Efecto del *Swelling* inducido por irradiación en aceros auteníticos (316Ti y 15-15Ti) y acero F/M [11].

Sin embargo, estos aceros F/M tienen como principal inconveniente que experimentan una degradación incluso sin experimentar variación en la carga (fenómeno de termofluencia) en un rango de temperaturas superiores a los 600°C [11], produciéndose cambios microestructurales (precipitación de nuevas fases, etc.). Dichos cambios pueden afectar significativamente a las propiedades mecánicas, dando lugar por ejemplo a una pérdida de resistencia a la termofluencia [11,27-29].

El control de la composición química de los materiales así como el porcentaje de impurezas en los mismos afecta directamente en las propiedades mecánicas de los mismos y por tanto en su comportamiento a termofluencia [27-32].

En el caso concreto de los aceros F/M 9-12% Cr su resistencia a fluencia térmica viene influenciada por su contenido y concentración en Cr, Mo y/o W, ya que son elementos endurecedores de la solución sólida. También se ven afectados por las fases secundarias precipitadas (endurecimiento por precipitación) [26-28,41]. Estos aceros en concreto cuentan de partida con carburos estables de tipo $M_{23}C_6$, pero los tratamientos térmicos a los que pueden ser sometidos (revenido, normalizado, etc.) en su historia térmica fabricación, etc. origina otro tipo de carburos, nitruros y carbonitruros (MX , M_2X , etc.). A su vez, durante el fenómeno de fluencia térmica se puede producir la precipitación, crecimiento y coalescencia de ellos, e incluso la aparición de nuevas fases. Por ejemplo, estos tipos de aceros pueden sufrir endurecimiento por precipitación bajo termofluencia debido a la aparición de partículas tales como VN y Nb(CN) [27].

Los aceros F/M de un porcentaje en cromo menor o igual al 13% pueden mostrar cambios de pendiente o inflexiones (comportamiento sigmoidal) en las curvas de tensión frente a tiempo de rotura en ensayos de termofluencia a la misma temperatura (Figura 1-7), indicando así un cambio de mecanismo de deformación y de ductilidad, y presentando una menor resistencia a la termofluencia. Por tanto, se pone de manifiesto los posibles cambios microestructurales que se pueden originar en función de la carga a la que se ven sometidos a una misma temperatura de trabajo como consecuencia de la disminución de las dislocaciones, crecimiento y coalescencia de carburos presentes, así como la aparición de nuevas fases (Fase Z, fases de Laves y carburos tipo M_6C , etc.) [27,28,66]. Dicho comportamiento sigmoidal suele manifestarse a menores tensiones y en tiempos cortos a medida que se produce un aumento de la temperatura.

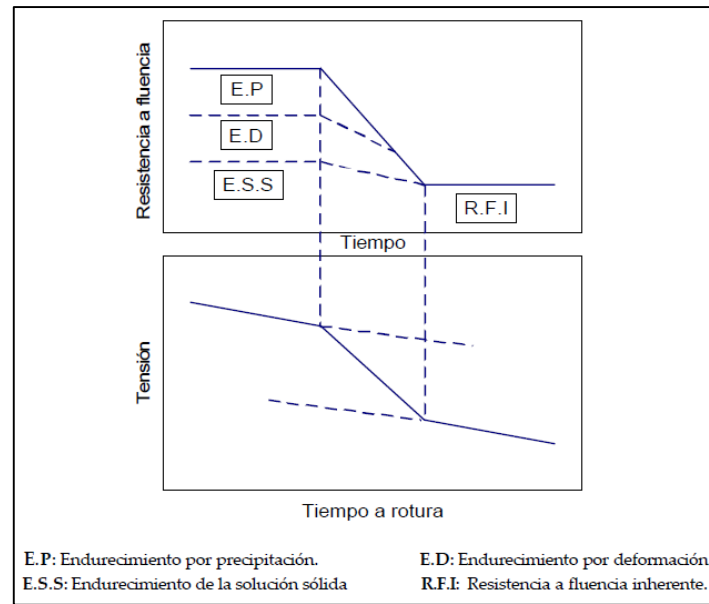


Figura 1-7. Esquema del comportamiento sigmoidal y resistencia a fluencia inherente que pueden presentar los aceros F/M 9-12% Cr expuestos a termofluencia [27].

También se observa en este tipo de aceros la denominada resistencia a fluencia inherente (Inherent Creep Strength, ICS) debido a una progresiva evolución de la microestructura cuando se encuentra sometido a elevada temperatura durante un largo periodo de tiempo. Desaparecen los elementos endurecedores de la microestructura decreciendo su resistencia a la termofluencia hacia un valor aproximadamente constante después de un elevado periodo de tiempo en servicio [27,66].

Uno de los candidatos a solucionar esta considerable pérdida de resistencia a la termofluencia son los aceros endurecidos por dispersión de óxidos (ODS). La versión ODS de los aceros F/M [11,26-29], los cuales permiten obtener una mejor resistencia a la termofluencia, tal y como se puede apreciar en la Figura 1-8, cuyas principales características se detallan en el apartado 1.2.2. También existe otra línea de estudio para mejorar su resistencia a termofluencia en el rango de operación de los sistemas de IV Gen, como son los denominados aceros F/M avanzados. Estos aceros pretenden mejorar sus propiedades mecánicas, y por tanto también en termofluencia, mediante tratamientos termomecánicos convencionales y optimización de la composición química, abriéndose una importante línea de estudio basada en tecnologías más conocidas y económicas que favorecerían la fabricación y abaratarían costes, entre otras ventajas [30].

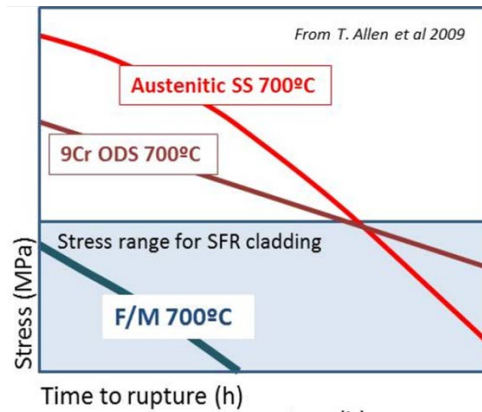


Figura 1-8. Gráfica tensión frente al tiempo de rotura en termofluencia para tres aceros candidatos a FR [11].

1.2.2 Reto a largo plazo: Aceros ODS.

Los materiales candidatos más conocidos y con aplicaciones en marcha para los prototipos son tal y como se ha comentado anteriormente: los aceros austeníticos y los aceros F/M, teniendo como limitaciones principales respectivamente la resistencia al swelling y la resistencia en termofluencia en las elevadas condiciones de operación. Es por ello que una de las alternativas que se encuentra en estudio en la actualidad es el uso de los aceros F/M ODS. La dispersión de óxidos va a proporcionar a estos aceros una mayor resistencia a fluencia térmica en un rango más elevado de temperaturas permitiendo una temperatura máxima de operación superior a la de los F/M como a la de los austeníticos [33-38].

Estos aceros no solo presentan una buena resistencia al hinchamiento por su estructura cristalina BCC sino que los óxidos nanométricos que los componen son capaces de actuar como “sumideros” para absorber los daños por radiación [29,38]. El rango del porcentaje en cromo en estos aceros ODS se encuentra entre el 9% y el 14% para proporcionar una mejora del comportamiento ante medios agresivos [37,39].

La técnica más empleada para desarrollar estos aceros ODS a partir del correcto diseño de la aleación (composición química, etc. de tal forma que se respete la estructura cristalina BCC, adecuada dispersión de óxidos, etc.) es la aleación mecánica para obtener el polvo nanoestructurado. A continuación se debe someter dicho polvo a un método de consolidación que sea capaz de mantener las propiedades adquiridas por el polvo durante la molienda mecánica [29,39].

La mayor desventaja de estos aceros ODS radica actualmente en su método de fabricación, aún no optimizado, lo cual afecta directamente a la producción y comercialización del mismo teniendo en general grandes problemas de procesabilidad [11].

1.3 Estudio del comportamiento mecánico a alta temperatura: TERMOFLUENCIA

Para cada tipo de reactor y condiciones de operación, se deben estudiar y analizar todos los fenómenos a los que pueden estar expuestos los componentes con el fin de asegurar y predecir su vida. De esta forma se pretende incorporar a las bases de datos existentes los ensayos realizados en las condiciones de trabajo más extremas propuestas de los materiales candidatos.

Atendiendo a la elevada temperatura de operación de estos sistemas, se debe contar con el fenómeno de termofluencia cuya importancia radica en que los componentes se pueden deformar lenta y continuamente aunque no se produzca un aumento de carga, provocando en su estructura transformaciones que se manifiestan por la pérdida progresiva de propiedades mecánicas que pueden llevar al fallo o incluso hasta la rotura del componente [41].

La dependencia de la deformación con el tiempo de un material que se encuentra sometido a una carga constante a una determinada temperatura es lo que se conoce como termofluencia, fluencia térmica o fluencia en caliente [12]. Es habitual también denominar este fenómeno con el anglicismo “creep” [31].

El estudio de este fenómeno pretende predecir el comportamiento de los materiales así como su vida útil y se representa normalmente a través de la curva Deformación (ϵ) frente a tiempo (t) (Figura 1-9) obtenida a través de ensayos realizados al aplicar al material una tensión o carga constante mientras se encuentra sometido a una determinada temperatura [31,41-45].

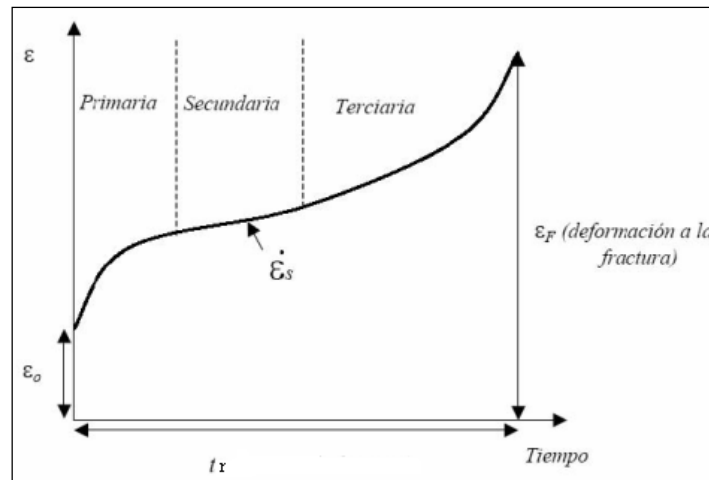


Figura 1-9. Curva de termofluencia: Deformación frente a tiempo [31].

Los parámetros principales de la curva característica son [31,41-45]:

- Tiempo de rotura (t_r): tiempo en el que se produce la rotura de la probeta o componente en estudio.
- Deformación (ϵ_0): deformación instantánea inicial como consecuencia de los efectos inmediatos de la aplicación de la carga.
- Deformación (ϵ_F): deformación final en el momento de la rotura del material.
- Velocidad de deformación secundaria o mínima ($\dot{\epsilon}_s$): correspondiente al mínimo de la curva cuando se representa la velocidad de deformación frente al tiempo.
- Resistencia a la fluencia térmica: también denominado “límite de fluencia térmica”, que indica la mayor tensión que puede soportar un material durante un periodo especificado de tiempo sin deformación excesiva.
- Resistencia a la rotura por fluencia térmica: la mayor tensión que puede soportar un material durante un periodo especificado de tiempo sin romper.

En la curva característica de termofluencia a alta temperatura se suelen apreciar de forma clara tres regiones, a diferencia de las curvas a baja temperatura donde solo se aprecia que tras una fase inicial, la segunda etapa se extiende prácticamente de forma horizontal (asintótica) hasta el final del ensayo (Figura 1-10) [46-48].

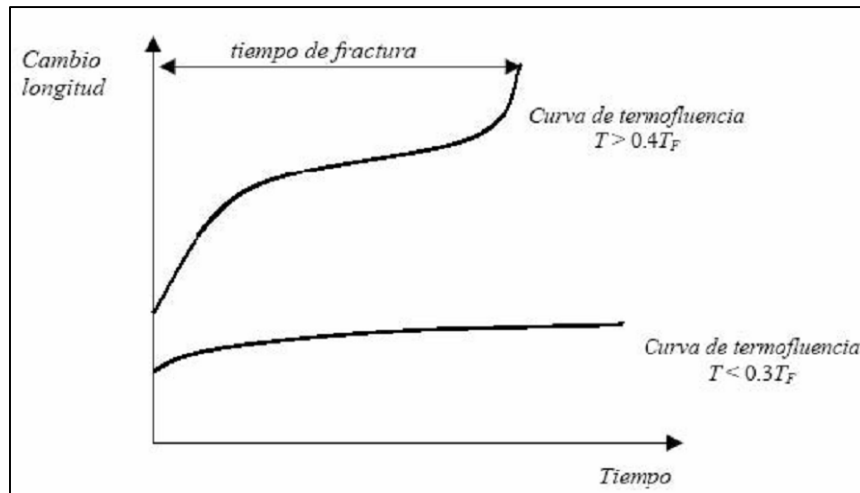


Figura 1-10. Curvas de termofluencia a baja y alta temperatura [31].

El concepto de alta y baja temperatura en general depende del material, y se toma teniendo en cuenta la temperatura absoluta de fusión del material (T_f), en función de si nos encontramos por encima o por debajo de $(0,3 T_f - 0,4 T_f)$ respectivamente. Se puede hablar de alta temperatura cuando resulta significativo el efecto de la termofluencia en el componente implicando a su vez riesgo de ruptura [46]. Debe tenerse en cuenta también que cuando se trabaja en atmósferas oxidantes o medios agresivos no sólo debe de considerarse la denominada resistencia a fluencia térmica sino también otros fenómenos importantes que pueden afectar al componente como puede ser la compatibilidad, corrosión, fragilización, etc. con el metal líquido [31].

La forma de la curva depende por tanto de todas las reacciones que se pueden producir durante el ensayo de termofluencia en unas determinadas condiciones de carga constante a una temperatura y siguiendo en general por cada uno de estos procesos de una forma más lenta o acelerada en el tiempo [41, 49-50]:

- *Endurecimiento por deformación*: normalmente este proceso rige la primera etapa de fluencia térmica, produciéndose en el material un incremento de la densidad de dislocaciones, así como la interacción entre las mismas y con otras barreras microestructurales (bordes de grano, precipitados, etc.), como respuesta a la carga a la que se encuentra sometido. Esta concentración de dislocaciones llega a provocar, a su vez, una resistencia a la formación de las mismas, lo que se traduce a nivel macroscópico como una resistencia a la deformación plástica, observándose así una disminución en la velocidad de deformación.

- *Procesos de recuperación y reblandecimiento, recrystalización y crecimiento de grano:* las elevadas condiciones (temperatura, carga constante) a las que continúa sometido el material pueden provocar a su vez procesos de recuperación y reblandecimiento originando una reducción del número de dislocaciones, y la producción de configuraciones de dislocación con energías de deformación más bajas. A temperaturas muy altas incluso podría darse la recrystalización y crecimiento de grano. Este proceso normalmente compensa el anterior, dando lugar a la característica etapa secundaria con una velocidad de deformación característica mínima ($\dot{\epsilon}_s$).
- *Procesos de daño:* el deterioro al que se ve sometido el material durante todo el fenómeno de termofluencia debido al daño acumulado da lugar a la aparición del fenómeno de estricción, la nucleación y al crecimiento de microgrietas o cavidades, etc. que llevan finalmente a la rotura del material.

De estos procesos, por tanto, el endurecimiento por deformación tiende a disminuir la velocidad de deformación, mientras que los otros dos tienden a aumentarla, viéndose reflejado, por tanto, el comportamiento que sufren los materiales durante el fenómeno de termofluencia en sus curvas características de: Deformación (ϵ) frente a tiempo (t) y la de Velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$) frente al tiempo (t) (Figura 1-11).

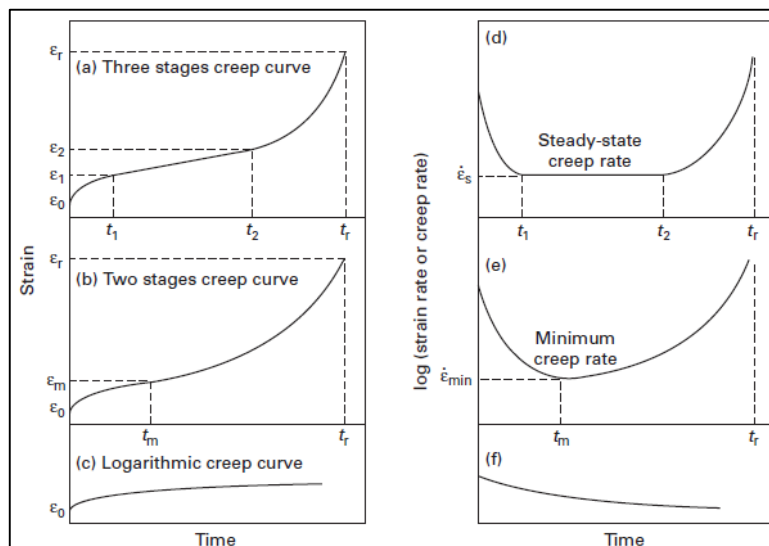


Figura 1-11. (a), (b) y (c) Curvas de termofluencia de aceros bajo temperatura y carga constante y (d), (e) y (f) sus curvas de velocidad de deformación correspondientes [28].

Así pues, si el estudio se centra en alta temperatura, la curva característica presenta tres regiones bien diferenciadas (Figura 1-12) de mayor o menor amplitud dependiendo de los procesos por lo que está pasando el material durante el fenómeno de termofluencia [12,41]:

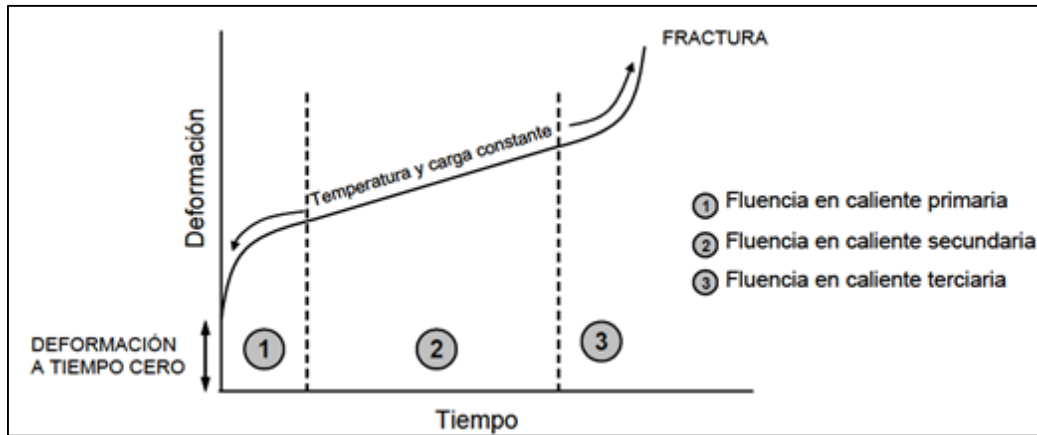


Figura 1-12. Curva típica deformación-tiempo del fenómeno de fluencia en caliente o fluencia térmica [31].

- *Fluencia térmica primaria:* tras una deformación instantánea inicial (ϵ_0) como respuesta inmediata a la aplicación de la carga, se encuentra una región donde se incrementa la deformación plástica y decrece la velocidad de deformación. Esta etapa se denomina primaria o termofluencia transitoria cuya pendiente decreciente se atribuye a los procesos de endurecimiento por deformación o a la reducción de movimiento libre de las dislocaciones a los que se ve sometido el material en el inicio del fenómeno de la termofluencia.
- *Fluencia térmica secundaria:* es un prolongado estado cuasi-estacionario, en el que existe un balance entre los procesos de endurecimiento de la etapa primaria y los de ablandamiento, recuperación y daño, de tal forma que se alcanza prácticamente una velocidad constante. Dicha velocidad de deformación se denomina velocidad de deformación mínima o secundaria ($\dot{\epsilon}_s$), y alcanza el menor valor para las condiciones de carga, temperatura y agentes externos de servicio.
- *Fluencia térmica terciaria:* el incremento sucesivo de la velocidad de deformación es consecuencia del daño acumulado en el fenómeno de termofluencia. Estos procesos incluyen movimiento y aparición de vacantes de termofluencia, fisuras internas, nucleación y crecimiento de cavidades y microgrietas, que en general se encuentran en los bordes de grano, así como la creciente estricción de la probeta, hasta producirse finalmente el fallo o rotura del material.

Es importante destacar que en condiciones de muy elevada temperatura o tensión, la etapa primaria se puede reducir y prácticamente desaparece la secundaria llegando a pasar prácticamente del régimen primario al terciario con un aumento de la velocidad de deformación casi desde el inicio del ensayo. A medida que se reduce la tensión junto con la temperatura, las dos primeras regiones se definen de forma más clara. La elongación total hasta ruptura normalmente se reduce si se disminuye la tensión y temperatura [31,41].

1.3.1 Ley de Potencia: Influencia de la temperatura y la tensión en la velocidad de deformación

En el estudio de la influencia de la tensión en la velocidad de deformación a una determinada temperatura, la expresión más aplicada es la conocida como Ley de Norton [31, 45-61], la cual sigue la relación potencial:

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \quad \text{Ec.1.1}$$

Donde tanto A como n son constantes independientes de la tensión, siendo n el denominado exponente de tensiones o de Norton. El valor de la pendiente n se puede obtener cuando la variación de la velocidad de deformación con la tensión sigue una ley potencial. De dicha expresión, e incluyendo la influencia de la temperatura, se obtiene la ecuación del tipo Arrhenius conocida como Ley Potencial de termofluencia (Power law creep, PLC):

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \quad \text{Ec.1.2}$$

Donde Q_c es la energía de activación, A y n son constantes y R es la constante universal de los gases.

El valor tanto de la energía de activación como del exponente de tensiones aporta información muy importante de los procesos y mecanismos de deformación que está sufriendo el material en esas condiciones de trabajo bajo termofluencia [12,28].

Así pues, el valor del exponente de tensiones n , puede indicar el mecanismo de deformación que se esté produciendo en el material, aportando información de aquel que predomine y que por tanto caracterizarán el comportamiento a termofluencia de dicho material en esas

condiciones de carga y temperatura [12,28,31]. En el caso del valor del exponente de tensiones n , puede oscilar en función de las condiciones tensión y temperatura, siendo habitual el uso del valor $n=5$, y que se conoce como 5PLC.

La energía de activación Q_c , (energía requerida para producir el movimiento de los átomos de su posición, es constante dentro de un cierto intervalo de temperaturas), al encontrarse a altas temperaturas, pone de manifiesto procesos de difusión en el material, y los valores de Q_c que se alcanzan y pueden obtenerse se pueden finalmente aproximar a los de Q_{AD} [12,31,41].

Además, la velocidad de deformación también permite extraer información muy relevante así como la existencia de expresiones y relaciones para su estudio. La Figura 1-13 muestra un ejemplo de representación de la velocidad de deformación frente al tiempo [45-60], donde el mínimo de la curva es la conocida velocidad secundaria o mínima de termofluencia ($\dot{\epsilon}_s$ o $\dot{\epsilon}_m$). La relación se puede expresar a través de la ecuación de Monkman-Grant [61]:

$$t_r = K \cdot \dot{\epsilon}^{-m} \quad \text{Ec.1.3}$$

$$\ln(t_r) = \ln K \cdot m \ln(\dot{\epsilon}) \quad \text{Ec.1.4}$$

Donde t_r es el tiempo de rotura, y tanto K como m son constantes para cada material dependientes de la tensión y la temperatura [12,41,61].

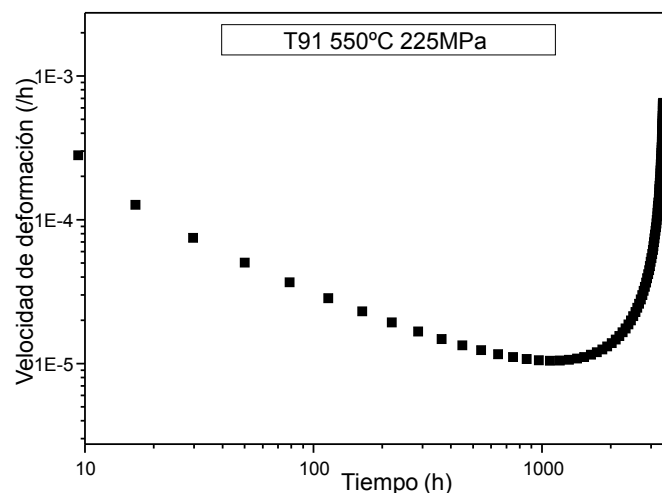


Figura 1-13. Curva de velocidad de deformación para el estudio de la termofluencia en un acero T91-D a 225MPa y 550 °C.

1.3.2 Mecanismos de deformación

Las relaciones establecidas en el estudio de la temperatura y la tensión sobre la velocidad de deformación, se encuentran influidos por el mecanismo de deformación gobernante [31]. La clasificación más conocida es aquella que toma en cuenta dos categorías principales basadas en: procesos de difusión y movimientos de dislocaciones [12,28,31,41,55-57].

- *Mecanismo de difusión*: se debe al movimiento de las vacantes del material, y generalmente predomina a muy elevadas temperaturas y a no tan altas tensiones. Los modelos más aceptados en este mecanismo y que se pueden observar en la Figura 1-14 son: el *Mecanismo de Nabarro-Herring* (movimiento de las vacantes se produce atravesando los límites de grano) y el *Mecanismo de Coble* (el movimiento de las vacantes se produce a través de los bordes de grano). Para cada uno de los mecanismos, suelen emplearse distintas expresiones para el estudio de la velocidad de deformación siempre del tipo PLC, destacando la aparición de un parámetro importante como es el tamaño de grano y siendo este siempre inversamente proporcional a dicha velocidad. Es por tanto que a mayor tamaño de grano, menor será la velocidad de deformación que sufra el material. De este modo, se pone de manifiesto la influencia del tamaño de grano y por consiguiente de la cantidad total de área de frontera de grano. El estudio y entendimiento de todos estos parámetros es de gran importancia por tanto en el diseño de los materiales, ya que si se desea obtener un material resistente a la fluencia térmica, se debe también atender al tamaño de grano, incrementándose si fuese necesario su tamaño para mejorar dicha resistencia, siempre y cuando no afecte a otras propiedades y buscando un compromiso entre las propiedades mecánicas finales del material.

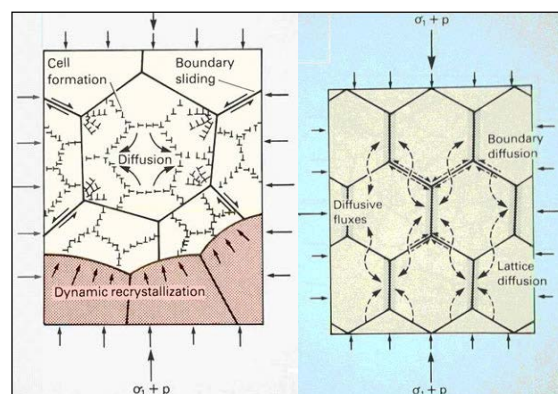


Figura 1- 14. Esquema de los mecanismos de difusión: Nabarro-Herring (izqda.) y Coble (derch.) [56].

- *Movimiento de dislocaciones*: generalmente a más baja temperatura y altas tensiones. En el proceso de termofluencia se suceden simultáneamente procesos de endurecimiento (creación, movimiento y anclaje de dislocaciones) y recuperación o reblandecimiento (ascenso y deslizamiento, anquilamiento o reagrupación en configuraciones menos energéticas de estas). Además se tiene que atender a la distribución de las dislocaciones en el material (Figura 1-15), lo cual provoca tensiones internas en el mismo que pueden dar lugar a un aumento o disminución de la termofluencia.

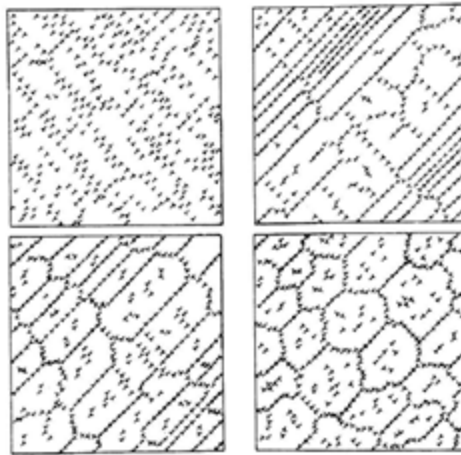


Figura 1-15. Cambio de distribución de dislocaciones con desarrollo de estructura de subgranos cuyos límites vienen definidos por agrupaciones de dislocaciones [31].

Existen también otros procesos o comportamientos menos estudiados que tratan a su vez de explicar el fenómeno de termofluencia como el *Deslizamiento de fronteras de grano*, ya que es un fenómeno que influye en el proceso de deformación. Esta deformación sufrida generalmente aplicada a las condiciones del mecanismo de dislocaciones (a alta tensión y a no tan elevada temperatura) es producida por el deslizamiento de las fronteras de grano [31].

Para observar de forma gráfica el mecanismo de deformación dominante en un sólido cristalino, en función de la temperatura y la tensión, se emplea los denominados mapas de mecanismos de deformación (Figura 1-16).

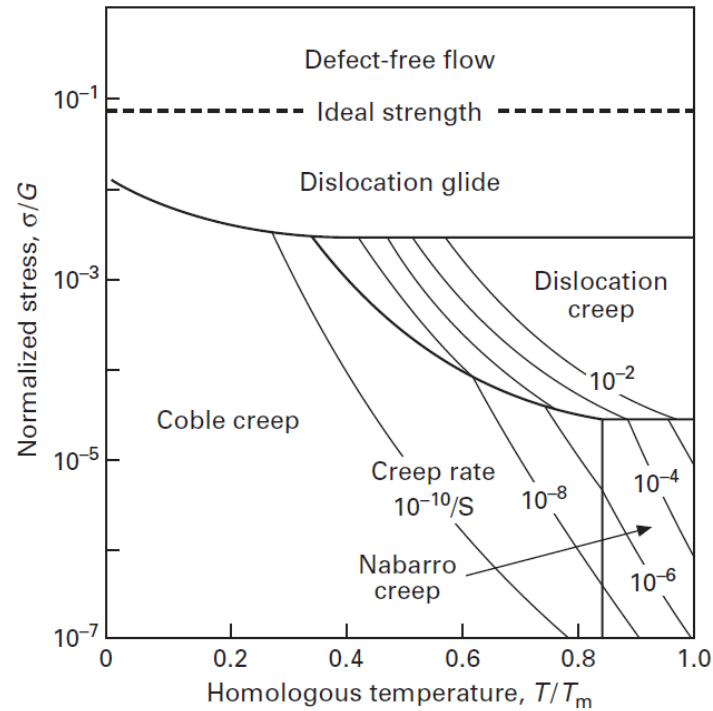


Figura 1-16. Esquema de mapa de deformación para un acero empleando velocidades de deformación constantes de contorno [28].

Normalmente se representan a través de la tensión normalizada (σ/G) por el módulo de cizalladura frente la temperatura homologada (T/T_m) y consisten, por tanto, en una representación esquemática en el plano tensión-temperatura en los que se delimitan las áreas donde es predominante cada mecanismo de deformación de termofluencia para un material determinado [12,28]. En ellos se puede observar cómo operan de forma independiente los diferentes mecanismos. Aquel mecanismo que lo hace de forma más rápida determina el comportamiento de deformación y es aquel que ocupa la región reflejada en el mapa [28,31]. Estos mapas muestran entre otras ventajas: extrapolación de los datos del laboratorio a valores de operación en servicio con cierto grado de confianza, siempre y cuando ambos se encuentren en la misma zona del mapa de deformación; aplicación en los procesos de fabricación de conformado en caliente; conocimiento de la ley consecutiva que regirá por tanto el análisis de las tensiones de los componentes a estudiar, etc. Y la principal desventaja es la dificultad y tiempo necesario en la elaboración de los mismos ya que requieren de un número elevado de ensayos y condiciones de estudio, de ahí la importancia de las bases de datos oficiales de comportamiento de termofluencia como el *Nacional Institute for Materials Science* (NIMS), etc. [12,28,31,62].

1.3.3 Métodos de extrapolación

La elevada duración de los ensayos de fluencia térmica da lugar a un lento estudio de las propiedades en termofluencia y por tanto una gran demora en la elaboración de las bases de datos normalizadas y por tanto de la codificación de materiales para el diseño de sistemas además del elevado coste que implica [41,62]. Existen diferentes bases de datos pertenecientes a comités o institutos de investigación como en el *European Creep Collaborative Comite* (ECCC) [67] y en *Nacional Institute for Materials Science* (NIMS) [62] en resultados de termofluencia para diferentes materiales. En dichas bases se pueden consultar los resultados obtenidos como fruto de valores promedios originados de acuerdo con las normas existentes para la realización de este tipo de ensayos como: la norma EN ISO 204 [68] y la norma ASTM E-139, entre otras [69].

Debido a la dificultad de alcanzar tiempos muy elevados en el laboratorio (costes, disponibilidad, acondicionamiento de laboratorios, etc.) y a la complejidad del estudio de la curva, se hace necesario recurrir a métodos paramétricos o de extrapolación que permitan obtener dicha información a partir de datos obtenidos en un corto periodo de tiempo con elevada fiabilidad [31,41]. Estos métodos se han desarrollado con el objetivo de extrapolar cortos periodos de tiempo observables en el laboratorio en largos periodos de tiempo, de forma que sean capaces de reproducir el comportamiento que tendrán los materiales en unas determinadas condiciones de operación [41,64].

El rango de extrapolación comúnmente fiable se considera como un factor de tres veces la duración más larga de la prueba en el conjunto de datos registrados del material. Esto origina una exigencia de pruebas de más allá de 30.000 horas para cubrir una vida útil de 100.000 h, cuando la mayoría de las centrales eléctricas convencionales están diseñadas para 200.000 h de servicio [31]. Además, no existe un método de extrapolación que pueda ser aplicado de forma universal, sino debe buscarse el más adecuado en cada caso y aplicar las variaciones oportunas de tal forma que sea capaz de reproducir el comportamiento de la forma más aproximada posible. Dicha dificultad hace que aún sigan siendo los clásicos ensayos de termofluencia, de larga duración y a carga constante, los considerados por la mayoría de los expertos en materiales como la única prueba que incorpora la gestión fiable a largo plazo de la vida útil del material [31,41,70-75].

La principal base teórica de las diferentes técnicas de extrapolación reside en una modificación de la conocida ecuación de Arrhenius, a través de la anteriormente mencionada ley de potencias o Norton (Ecuaciones 1.1 y 1.2) y de las ecuaciones de Monkman-Grant (Ecuaciones 1.3 y 1.4), que relaciona la velocidad de deformación secundaria, con la tensión y la temperatura a la que se encuentran sometidos los materiales de estudio.

El método de extrapolación más empleado es el *Método de Larson-Miller* a través del cual se introdujo por primera vez el concepto tiempo-temperatura basado en la relación de Hollomon-Jaffee para acero templado a través de la expresión [12]:

$$LM_p = T(C + \log(t_r)) \quad \text{Ec.1.5}$$

Donde T es la temperatura y t_r el tiempo de rotura. C es un valor que varía en un rango comprendido entre 10 y 40 dependiendo del material y condiciones (composición química, estructura, tratamientos térmicos, etc.). El valor promedio normalmente empleado en los aceros es C=20, sin embargo para obtener resultados más precisos lo correcto es emplear el valor exacto de C para cada material [12,41].

Otros métodos muy aplicados son: Método Orr-Sherby-Dorn (OSD), Método Manson-Haferd (MH), y el Método de Manson-Succop (MS) que plantea una unificación de los anteriores métodos citados a través de la siguiente expresión general que se representa en la Figura 1-18:

$$P_{MB} = f(\sigma) = \frac{\log t_r - \log t_a}{(T - T_a)^q} \quad \text{Ec.1.6}$$

Donde:

- Para $q=1$, se obtiene la expresión equivalente al método de Manson-Hafenl.
- Si $q=1$ y además T_a y $\log t_a$ cumplen la condición $t_a / T_a = -Y$, se obtiene la equivalencia con el método Manson-Succop.
- Para $q=1$ y $T_a=0$ se obtiene la expresión del método de Larson-Miller (LM).
- Y el método de Orr-Shrby-Dorn se obtiene cuando se cumple la condición $T_a \cdot \log t_a = Q$.

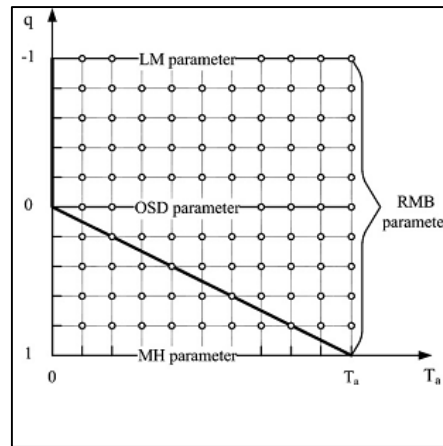


Figura 1-17. Representación esquemática del Método de Manson-Brown [41].

1.4 Efecto del tamaño de probeta: probetas miniatura o sub-dimensionadas

La caracterización mecánica de los materiales no solo adquiere importancia a la hora de evaluar las propiedades de un material en el estudio de sus posibles aplicaciones en determinadas condiciones de trabajo (cálculo de probabilidad potencial de fallo en servicio, etc.), sino que continua a lo largo de la vida de su vida útil una vez que forma parte de un componente de una planta energética.

La verificación de la integridad de los componentes estructurales que forman parte de plantas energéticas debe ser periódica y contar con un mantenimiento programado, de tal forma que asegure el correcto comportamiento de los mismos a pesar de los largos tiempos de operación a los que tienen que hacer frente e incluso en perspectiva de posible extensión de vida, a pesar de estar expuestos a condiciones elevadas de temperatura, tensión, irradiación, etc.

Es por ello que adquiere gran importancia la caracterización mecánica del material, que ha estado o se encuentra en operación, empleando la mínima cantidad de material a través de probetas miniatura, aportando la máxima información posible.

Las principales ventajas del uso de probetas miniatura en la caracterización mecánica de materiales, también conocidas como probetas sub-dimensionadas, término más preciso y que se empleará a continuación a lo largo de la presente tesis, se describen a continuación [26,76-77]:

- La reducción de la exposición que sufre el personal al disponer de menos volumen de material irradiado, y que por tanto hará que la dosis a la que está expuesta el operario sea menor.
- El limitado espacio de las zonas de irradiación hace que con su uso se pudieran introducir un mayor número de probetas de menor dimensión.
- La reutilización de material ensayado irradiado, a través de la reconstrucción de probetas de menor tamaño llegando incluso a la miniaturización de las mismas, como por ejemplo es a través de ensayos de Small Punch.
- Permite el análisis de zonas muy específicas con gran importancia estructural en soldadura como zonas afectadas térmicamente (ZAT), etc.
- Caracterización completa de pequeñas coladas experimentales con las que solo se cuenta de una limitada cantidad de material: obtención de un mayor número de probetas para la realización de diferentes ensayos mecánicos aumentando así la representatividad estadística.
- Estudio de componentes después de años de operación de limitado tamaño (tubos, tuberías, etc.) tal y como por ejemplo se puede ver en la Figura 1-19.



Figura 1-18. Obtención de probetas sub-dimensionadas para ensayos de termofluencia a partir de un tubo de cambiador de calor de una planta energética [80].

Y las desventajas con las que cuenta principalmente y que deben ser tomadas en consideración son:

- La necesidad de validar su uso, ya que en la actualidad no se encuentra normalizado.
- Modelos de estudio y correlación que permitan establecer a partir de estas probetas las propiedades mecánicas del material tal y como se hubiesen obtenido a través de probetas estándar así como el desarrollo de una metodología de ensayo a seguir.

- Necesidad de utillaje preciso, tanto para la fabricación de las probetas como para la elaboración de la parte experimental, manejo más complicado de las mismas, etc.

Por tanto, el objetivo principal de este tipo de probetas sub-dimensionadas (Figura 1-20) es determinar propiedades mecánicas mediante pequeñas cantidades de material para la obtención de valores mecánicos conservativos y aplicables a grandes estructuras con el fin de ser empleadas en el cálculo de probabilidad de fallo en servicio de componentes y vida residual, cálculo de integridad estructural, etc. en el desarrollo y mantenimiento de una planta [75-78].



Figura 1-19. Ejemplos de diferente tamaño de probetas para ensayos de termofluencia.

En concreto, el uso de probetas sub-dimensionadas en ensayos de termofluencia, puede resultar mucho más complejo. Además del cuidado en el empleo de métodos paramétricos para la extrapolación de los tiempos de ensayo en laboratorio a los largos periodos en los que puede estar en operación nuestro componente, se uniría el posible efecto del tamaño de probeta de ensayo [80-81].

Este posible efecto en los resultados obtenidos en los ensayos de termofluencia (valores de velocidad de deformación, tiempos de rotura, etc.), no se ha recogido de forma clara en ningún estudio para estos materiales [80-82], por lo que el estudio del uso de este tipo de probetas con materiales F/M se hace necesario con el fin de poder aplicar todas las ventajas que propone.

Cabe destacar que, a pesar de que normalmente el uso de estas probetas sub-dimensionadas se realiza seleccionando como dimensiones de las probetas a ensayar los valores mínimos registrados en normas tales como ISO, DIN, ASTM, etc. y guardando las proporciones indicadas en las mismas (diámetro frente a longitud, longitud calibrada frente a longitud total, etc.), con

el fin de obtener siempre resultados que puedan ser comparables y relacionados con los de las probetas estándar, la bibliografía científica existente refleja la obtención de posibles diferencias en los resultados experimentales conseguidos empleando probetas de medidas estándar frente a probetas sub-dimensionadas, y que su uso debe ser aplicado con precaución atendiendo al hecho de que es muy probable que no se obtengan los mismos resultados y por tanto, los mismos sólo sean comparables entre sí y no con los resultados de probetas estándar [83-84].

1.5 Compatibilidad de los aceros con el eutéctico plomo-bismuto (LBE)

El uso de metales líquidos (con punto de fusión inferiores a 600 °C) como refrigerante en los reactores nucleares lleva siendo investigado desde los 1950s con aplicaciones tales como el empleo del LBE como refrigerante en submarinos nucleares de la antigua Unión Soviética [24].

La aleación eutéctica de plomo-bismuto se produce cuando las concentraciones relativas en porcentaje en peso son: 44,8%Pb-55,2%Bi y que corresponde a un porcentaje atómico: 45%Pb-55%Bi [7,25].

El LBE es candidato a refrigerante de reactor rápido de IV Gen ya que permite un espectro de neutrones rápidos, así como otras importantes características como son: la baja temperatura de fusión y la elevada temperatura de ebullición (importante en temas de seguridad: presurización, solidificación incontrolada, etc.), no reaccionan con el agua o aire, mayor protección frente a rayos gamma y neutrones rápidos, baja presión de vapor, buen conductor de la electricidad (beneficioso en el empleo de bombas, controladores de caudal, etc.), etc. [25].

La Figura 1-20 muestra una recopilación de las características y principales propiedades a tener en cuenta en un refrigerante tanto para el LBE y su comparación con otros candidatos.

Refrigerante	Masa atómica g/mol	Poder moderador relativo	Sección de captura neutrónica (1MeV) (mbarn)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Reactividad química (con aire y agua)
Pb	207	1	6.001	327	1737	Inerte
LBE	208	0.82	1.492	125	1670	Inerte
Na	23	1.80	0.230	98	883	Altamente reactivo
H ₂ O	18	421	0.1056	0	100	Inerte
D ₂ O	20	49	0.0002115	0	100	Inerte
He	2	0.27	0.007953	-	-269	Inerte

Refrigerante	Composición (at. %)	Densidad a 20°C (g/cm ³)	Densidad del líquido (g/cm ³)	Cambio de volumen en la solidificación (%)	Absorción de neutrones térmicos (barn)
Pb	Elemento	11.35	10.7	3.32	0.17
Bi	Elemento	9.75	10.07	-3.35	0.004
Eutéctico Pb-Mg	Pb 97.5% Mg 2.5%	-	10.6	0	0.17
LBE	Pb 45% Bi 55%	10.5	10.5	0	0.11
Hg	Elemento	-	13.55	-	389

Figura 1-20. Recopilatorio de las características y propiedades principales de varios refrigerantes [25].

Como principal desventaja hay que indicar el posible deterioro que pueden sufrir los materiales metálicos al estar expuestos al LBE (fragilización, corrosión, etc.) pudiendo dar lugar a una pérdida notable de las propiedades mecánicas, llegando incluso a la rotura de los mismos. Además, dicha degradación puede llevar a la formación de escorias que, junto a posibles impurezas del LBE, se pueden acumular y afectar a la integridad del sistema a través de la erosión y obstrucción o taponamiento de conductos, bombas, etc. del sistema. Esta acumulación de impurezas en el metal líquido pueden hacer aumentar su agresividad (erosión, corrosión, etc.) en los componentes de reactor.

Además se cuenta con una gran complejidad en la inspección y mantenimiento de las instalaciones debido a las características del mismo: opacidad, control de temperatura para mantener correctamente fundido el LBE (precafecciones que impidan la solidificación del LBE), monitorización de la concentración de oxígeno disuelto en el metal, control de caudal, etc.).

Y en particular en el uso del LBE, la formación del isótopo ²¹⁰Po debido a la transmutación del bismuto, afectando por tanto a la vida radiológica de los residuos de la planta.

La Figura 1-21 muestra un esquema de un reactor rápido refrigerado por plomo o LBE de ciclo cerrado, con una temperatura máxima de operación de aproximadamente 550 °C, si se limita su uso a la producción de energía, y de hasta 800 °C si se aplica a la generación de hidrógeno [24-25]. Este aumento de la temperatura que proporciona un rendimiento en torno al 50% de la conversión calor/electricidad permitiría la producción conexa de otros procedimientos industriales como la desalinización del agua de mar a gran escala, etc. que dará lugar a otras aplicaciones energéticas [7].

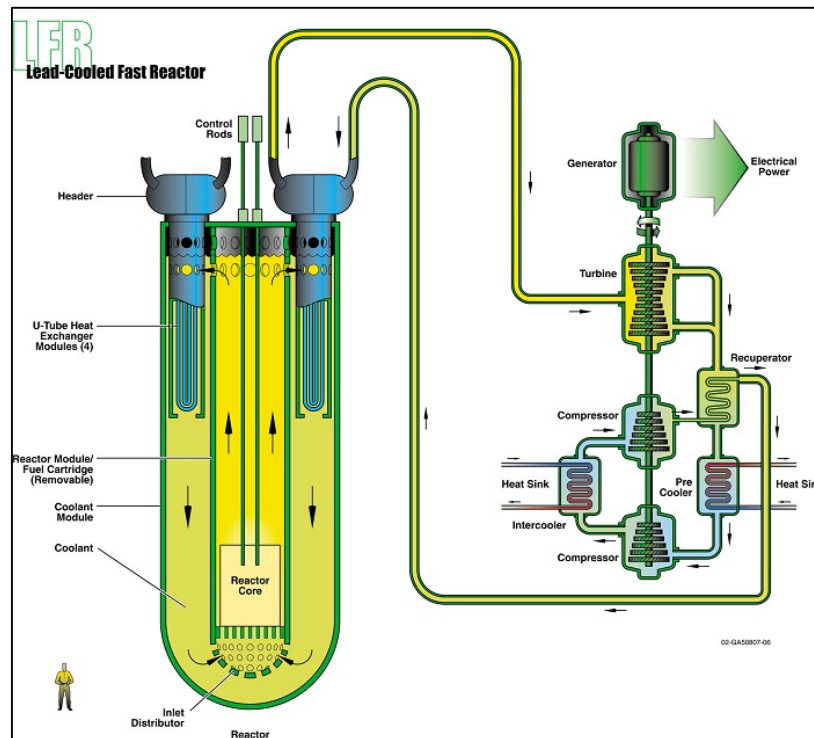


Figura 1-21. Esquema del Reactor rápido refrigerado por plomo: Lead-Cooled Fast Reactor (LFR) [5].

Por tanto, el uso del LBE implica un ambiente agresivo para los materiales estructurales que lo componen, teniendo en cuenta dos problemas básicos de operación: tanto el refrigerante como las superficies de los materiales de los componentes o circuitos deben tener la pureza y composición requerida (evitar la formación de escorias e impurezas que puedan afectar al correcto funcionamiento debido a la interacción con el material y el oxígeno) así como el material estructural debe ser resistente a los problemas derivados de su uso (largos tiempos de operación, irradiación, erosión/corrosión, etc.) haciendo hincapié en la compatibilidad que debe existir entre el metal líquido y el material estructural incluyendo la posible fragilización por metal líquido del mismo [25].

1.5.1 Corrosión en el eutéctico plomo-bismuto

A diferencia de la corrosión en medio acuoso, en la corrosión por metales líquidos no están implicadas por lo general, reacciones electroquímicas [7].

La corrosión de aceros en Pb o LBE ocurre en primer lugar por la disolución de los componentes de los aceros en el metal líquido, siendo la fuerza conductora principal el potencial químico de disolución de las superficies en contacto con el metal líquido, dándose lugar a cambios que pueden llevar al fallo del material (composición, microestructural, etc.) [7,25].

La velocidad de disolución en el medio líquido depende de: la relación entre la superficie sólida expuesta (composición, condiciones de la superficie, etc.) y el volumen de metal líquido (porcentaje en impurezas, concentración de oxígeno disuelto, etc.) estando muy influenciado si el proceso se da o no bajo condiciones isotérmicas [7,85].

A continuación se presentan los procesos que pueden dar lugar al fenómeno de corrosión de materiales estructurales en metal líquido, debido a la combinación de uno o varios de los mismos, y cuyas condiciones de operación determinaran al proceso dominante [7]:

- Disolución del metal sólido en el metal líquido.
- Redistribución de impurezas intersticiales en ambos metales.
- Penetración del metal líquido en el metal sólido, mediante difusión, con la formación de nuevas fases o soluciones sólidas.
- Transferencia de masa por gradiente de temperatura o gradiente de concentración.

Los factores que pueden afectar a la actuación de dichos procesos se pueden dividir en:

- Factores del metal líquido: composición química, impurezas, temperatura, velocidad y presión del flujo, concentración de oxígeno, etc.
- Factores del metal sólido: microestructura, composición química, elementos aleantes y sus características ante el metal líquido, etc.
- Factores tecnológicos: tensiones a las que pueden verse sometidos, procesos de soldadura, etc.

Cabe destacar, la importancia de la solubilidad de los elementos aleantes del metal sólido en el metal líquido, y en este caso concreto, en el eutéctico plomo-bismuto [7,25,88]. Y es que elementos tales como el níquel, el cromo y el hierro, que normalmente encontramos en los aceros estructurales empleados, pueden llegar a tener una gran solubilidad en plomo y ésta es de un orden mayor para el bismuto puro (Figura 1-22). La solubilidad en el bismuto puro puede llegar a ser para algunos elementos hasta 60 veces mayor [7] debido a que ciertos elementos como el níquel o el magnesio, pueden llegar a formar compuestos intermetálicos [7,88].

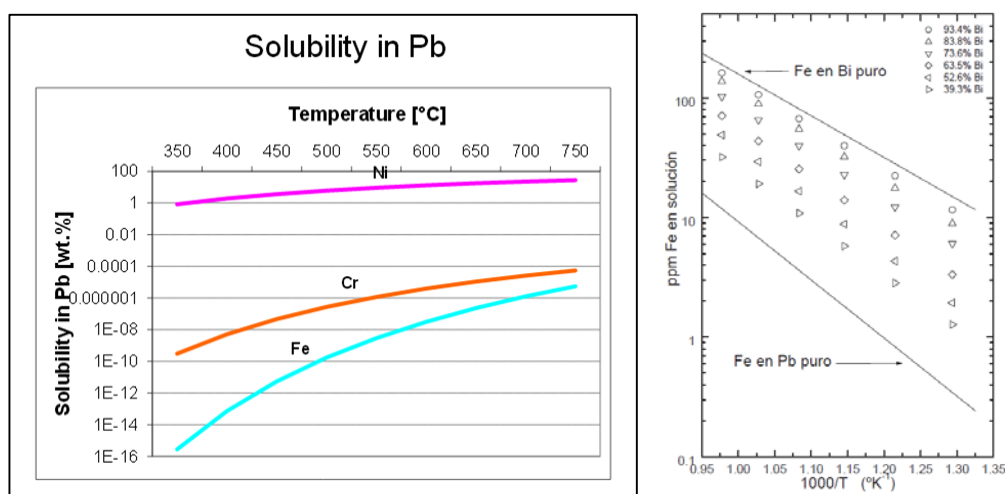


Figura 1-22. Representación gráfica de la solubilidad de elementos aleantes de los aceros en Pb frente a la temperatura [88] y Variación de la solubilidad del hierro frente a la temperatura para diferentes proporciones de plomo-bismuto [7].

Martín en [7] y a través de diferentes estudios como los de Weeks y Romano, establece que a pesar de la elevada solubilidad de los elementos aleantes principales (Ni, Cr, Fe) en el bismuto con respecto al plomo, el eutéctico plomo-bismuto presenta un nivel intermedio de solubilidad entre la del plomo y la del bismuto puro con dichos elementos.

A pesar de situarse en un nivel intermedio, se trata de una alta solubilidad de los principales elementos de aleación de los aceros estructurales en el LBE, por lo que resulta necesario la aplicación de métodos de mitigación de la corrosión en metal líquido basados en el uso de una capa barrera como [7,88]: la aplicación de recubrimientos artificiales en los aceros (aluminio, etc.), aplicación de inhibidores en la superficie de los aceros (de zirconio y titanio, etc.), o la generación de capas de óxido in-situ a través del control de oxígeno disuelto en el metal líquido [7,25,83,88].

Esta última opción, y la seleccionada en la presente tesis, pretende a través de un exacto control de la concentración de oxígeno disuelto en el metal líquido, la generación in-situ de capas de óxido de los elementos constituyentes de la aleación como método de protección. La actividad química del plomo y el bismuto es menor frente al oxígeno que la de los componentes de los aceros como puede ser el hierro, el cromo o el níquel, siendo posible la formación de una capa de óxido capaz de actuar como barrera frente a la corrosión [7,87].

Por tanto, a pesar de que exista buena solubilidad de los elementos constituyentes de los aceros estructurales más empleados (como el hierro, el cromo y el níquel) en el LBE, si la concentración de oxígeno es la adecuada será posible la formación y mantenimiento de una capa que actuará como barrera y que inhibirá la mayoría de los procesos corrosivos que puedan llegar a darse [7,25].

Para calcular la concentración de oxígeno que permita formar y mantener la capa de óxido protectora en los aceros de tal forma que no crezca en exceso ni se llegue tampoco a la disolución es necesario un estudio y control de dicha concentración. Este estudio se puede representar mediante los denominados Diagramas de Ellingham (Figura 1-23) [7,25].

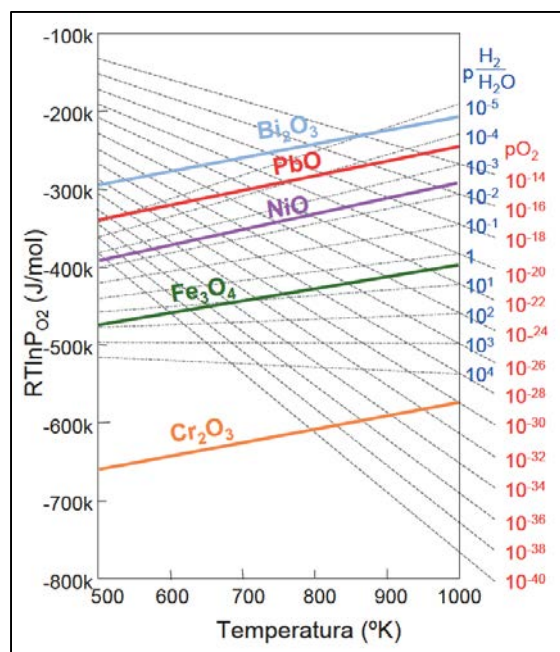


Figura 1-23. Diagrama de Ellingham. Líneas de presiones parciales de oxígeno y relaciones H_2/H_2O y energías libres de formación de óxidos de interés [7].

A través de estos diagramas se pretende seleccionar la presión parcial de oxígeno en el metal líquido de tal forma que se definan unos márgenes correctos de operación por los cuales, se de la formación del óxido protector (Fe_3O_4) sin llegar a producirse por ejemplo la precipitación de óxidos de plomo y bismuto (contaminación del refrigerante pudiéndose acumular y dañar componentes del circuito, debido por ejemplo, al taponado y/o erosión de conductos, etc.).

Los valores de incremento de la energía libre de Gibbs (ΔG°) vienen dados en el eje de ordenadas y la temperatura absoluta (T) en abscisas. Conociendo los valores de formación (ΔG°_f) para los óxidos se puede calcular las presiones de oxígeno en equilibrio como una función de la temperatura cumpliéndose la siguiente relación en fase gaseosa [7]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{Ec.1.8}$$

Donde $K = P_{\text{O}_2}^{-1/2}$ y ΔG° es la energía libre de Gibbs para la reacción de formación de óxido.

Prestando especial atención a la concentración de oxígeno presente, se puede agrupar cualitativamente los resultados que se pueden obtener en dos grandes grupos para el estudio de los aceros F/M [7,25,83-87]:

- A concentraciones de oxígeno superiores a $10^{-6}\%$ - $10^{-7}\%$ atómico y de temperaturas en torno a los 500-550 °C: domina la formación de capa de óxido (disminuyendo el fenómeno de disolución) cuyo nivel de protección dependerá el crecimiento, mantenimiento y degradación de la misma. A tiempos largos de operación se vería de forma más clara una competición por tanto entre los procesos de disolución ocasionados en los puntos debilitados, y el resanado de las capas de óxido.

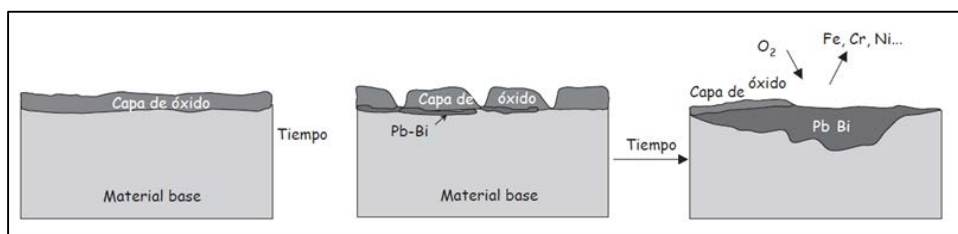


Figura 1-24. Evolución con el tiempo de la capa de óxido formada sobre la superficie de los aceros: competición entre disolución y resanado [7].

- En concentraciones de oxígeno inferiores, como a partir del 10⁻⁸% atómico: la corrosión queda normalmente dominada por la disolución de elementos constituyentes de los aceros estructurales (Ni, Fe, Cr).

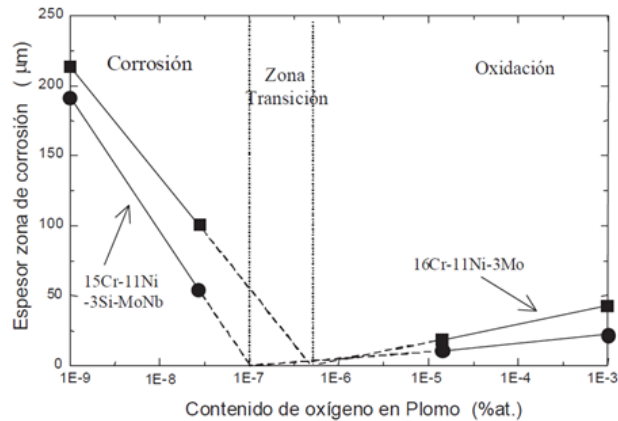


Figura 1-25. Dependencia del espesor de la capa de corrosión (o película de óxido) en probetas ensayadas en plomo líquido con diferentes contenidos de oxígeno durante 3000 horas a 550 °C: 1) 16Cr-11Ni-3Mo; 2) 15Cr-11Ni-3Si-MoNb [7].

1.5.2 Fragilización de los aceros F/M en metal líquido (LBE): FML

La fragilización por metal líquido (FML) se puede considerar como un fenómeno de agrietamiento asistido por el ambiente que ocurre entre parejas específicas de metal sólido (MS) y metal líquido (ML) [89] como se puede ver en la Figura 1-25 [89]. La definición más empleada es la pérdida de ductilidad del metal sólido tensionado en presencia del metal líquido [89-91].

Solid	Liquid														
	Hg	Cs	Ga	Na	In	Li	Sn	Bi	Tl	Cd	Pb	Zn	Te	Sb	Cu
Sn	X*														
Bi	X														
Cd	X	X	X				X								
Zn	X		X				X				X				
Mg				X								X			
Al	X		X	X	X		X			X		X			
Ge			X		X		X	X	X	X	X			X	
Ag	X		X			X									
Cu	X		X	X	X	X	?	X			X				
Ni	X				X	X	X				X				
Fe	X				X	X	X			X	X		X	X	?
Pd						X									
Ti	X									X					

*Embrittling couples.

Figura 1-26. Tabla de susceptibilidad a FML incluida en [89].

Existen diferentes mecanismos clasificados como FML [89]:

- Ataque selectivo: por la disolución de determinadas fases o compuestos del MS (ML: Li).
- Ataque reactivo rápido: debido a la formación de compuestos intermetálicos (ML: Al).
- Penetración intergranular del metal líquido: por la progresión del ML en el borde de grano del MS a alta temperatura en ausencia de tensión (Al-Ga, Ni-Pb, Ni-Cu, Cu-Bi). Al disminuir la temperatura puede ser que sea inofensivo, dar lugar a agrietamiento a baja tensión o incluso en ausencia de ella. La resistencia del MS se ve disminuida por la penetración intergranular del ML en la probeta tensionada pudiendo dar lugar a una fractura intergranular.
- Fragilización clásica: la ductilidad del MS se reduce sin producirse una modificación química o estructural debido a la formación y crecimiento de una grieta en la zona mojada por el ML (Zn-Hg, Acero-Pb, Acero-Na).

La existencia de diferentes mecanismos implica a su vez problemas en la detección de los requisitos necesarios para la aparición del fenómeno de la FML, existiendo cierta controversia al respecto [89-92].

Los parámetros que pueden influir en la aparición de la FML pasan por la evaluación de la denominada campana de susceptibilidad de FML (Figura 1-27).

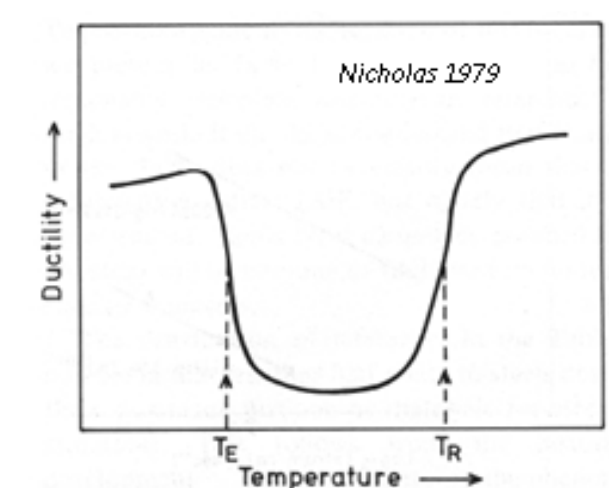


Figura 1-27. Garganta de FML [89].

Dicha campana está limitada por la temperatura mínima T_E , por debajo de la cual la pareja ML-MS no es susceptible, y por una temperatura denominada de retorno de la ductilidad T_R , a partir de la cual la fragilización desaparece.

La definición experimental de estas dos temperaturas, T_E y T_R , depende de una serie de factores que se pueden clasificar como:

- Factores externos: que incluyen directamente las condiciones del ensayo como son la temperatura y la velocidad de deformación principalmente (niveles de carga a los que se ve sometido bajo temperatura).
- Factores internos: variaciones en la composición química, historia termo-mecánica del material, etc.

En concreto, para el estudio de los aceros Fe-Cr en contacto con aleaciones de plomo como es el LBE, se considera normalmente este fenómeno como una pérdida de ductilidad del material pudiendo por tanto dar lugar un cambio en el modo de fractura. Este hecho implica por tanto la existencia de dos condiciones necesarias, aunque no suficientes, que deben coexistir para la aparición de FML [89-91]:

- una deformación mínima: la deformación que se aplica debe llegar a ser la suficiente como para originar una deformación.
- un contacto directo entre el ML y el MS: que dé lugar a un buen mojado y que implica una adecuada interacción del ML/MS (ángulo de contacto, energía libre de las superficies metálicas, etc.).

La existencia de capas de óxido protectoras puede llegar a mitigar este fenómeno evitando el contacto MS-ML, de ahí la importancia del control de la concentración de oxígeno en los sistemas por ejemplo acero-LBE. De este modo se pretende formar una capa de óxido que sea protectora en el metal sólido sin que se llegue a oxidar el metal líquido, mediante el estudio de la variación de concentración de oxígeno disuelto en el LBE a través de los Diagramas de Ellingham, anteriormente descritos.

Hay diferentes modelos de FML: modelos de adsorción (los más estudiados) y de disolución-difusión, para el estudio de la susceptibilidad de las parejas MS-ML.

A continuación se presentan los modelos más conocidos de adsorción [89]:

- Modelo de reducción de energía superficial.
- Modelo de reducción de la cohesión inducida por adsorción:
- Modelo de incremento en la emisión de dislocaciones inducida por adsorción.
- Modelos de endurecimiento mecánico inducido por adsorción.

En cuanto a los modelos de disolución-difusión, el más conocido es el modelo de Robertson. Dicho modelo se basa en que la presencia del metal líquido en el fondo de la grieta favorece la disolución del metal líquido [88,89].

En general, para el análisis de los aceros Fe-Cr en termofluencia a tensiones medias-altas, la mayoría de los estudios afirman que en presencia del LBE, responden directamente al denominado efecto Rebinder, es decir, la adsorción de átomos de metal líquido en el fondo de la fisura [89]. Y que dicho efecto se puede ver más o menos favorecido en función de la temperatura, velocidad de deformación, contenido de oxígeno, acabado superficial, microestructura del material, etc. entre otros.

BIBLIOGRAFÍA

1. Kelly, J. “Generation IV International Forum: A decade of progress through international cooperation” Article Progress in Nuclear Energy, Vol. 77, pp. 240-246 (2014).
2. Locatelli, G., et.al. “Generation IV nuclear reactors: Current status and future prospects” Energy Policy, Vol. 61, pp. 1503-1520 (2013).
3. Cerullo, N.; Lomonaco, G. “Generation IV reactor designs, operation and fuel cycle Nuclear Fuel Cycle” Science and Engineering, pp. 333-395 (2012).
4. Ochoa, R.; et.al. “Analysis of a Spanish energy scenario with Generation IV nuclear reactors” Energy Conversion and Management, Vol. 75, Pages 389-397 (2013).
5. Generation IV International Forum, https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_9260/public
6. “A technology Roadmap for Generation IV Nuclear Systems”, Issued by the U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum (2002).

7. Martín, F. J. “Corrosión de materiales estructurales en el eutéctico plomo-bismuto bajo condiciones estáticas y dinámicas” Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2005).
8. Hernández, R. “Comportamiento mecánico de materiales a alta temperatura” Seminario de materiales del Grupo de Tecnología de Polvos, Instituto Álvaro Alonso Barba (2014).
9. Hernández, R. “Comportamiento mecánico de materiales a elevada temperatura” Ciclo de Seminarios Jóvenes Investigadores, CIEMAT, Madrid, (2014).
10. Gyeong-Hoi, K. “Development of an ASME-NH program for nuclear component design at elevated temperatures” International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol. 85, Issue 6, pp. 385-393 (2008).
11. Serrano, M. “Overview on clad and structure materials for fast reactor systems “Heraeus-Seminar, Innovative Nuclear Power in a Closed Fuel Cycle Scenario”, Bad Honnef, Germany (2011).
12. Viswanathan, R. “Damage Mechanisms and life assessment of high-temperature components” ASM International, Metals Park, pp. 59-111 (1989).
13. Serrano, M. “Aceros para reactores de IV Generación”, Jornada Platea, (2014).
14. Jalůvka, D. et.al. “Development of a core management tool for MYRRHA” Energy Conversion and Management, Vol. 74, pp. 562-56 (2013).
15. Massimo, D. “The MYRRHA-FASTEF cores design for critical and sub-critical operational modes (EU FP7 Central Design Team project)” Nuclear Engineering and Design, Vol. 265, pp.184-200 (2013).
16. Alemberti, A. “European lead fast reactor—ELSY” Nuclear Engineering and Design, Vol. 241, Issue 9, pp. 3470-3480 (2011).
17. Bortot, S. “Preliminary core characterization of a Generation IV lead fast reactor DEMO: Goals, design rationales and options” Energy Conversion and Management, Vol. 51, Issue 9, pp. 1806-1812 (2010).
18. Chenaud, N. et.al. “Status of the astrid core at the end of the pre-conceptual design phase 1” Nuclear Engineering and Technology, Vol. 45, Issue 6, pp. 721-730 (2013).
19. Gauché, F. “Generation IV reactors and the ASTRID prototype: Lessons from the Fukushima accident” Comptes Rendus Physique, Vol. 13, Issue 4, pp. 365-371 (2012).
20. Stainsby, R. et.al. “Gas cooled fast reactor research in Europe” Nuclear Engineering and Design, Vol. 241, Issue 9, pp. 3481-3489 (2011).
21. Fazio, C. et.al. “Innovative materials for Gen IV systems and transmutation facilities: The cross-cutting research project GETMAT” Nuclear Engineering and Design, Vol. 241, Issue 9, pp. 3514-3520 (2011).

22. Tuček, K. et.al. "Generation IV Reactor Safety and Materials Research by the Institute for Energy and Transport at the European Commission's Joint Research Centre" Nuclear Engineering and Design, Volume 265, pp. 1181-1193 (2013).
23. Klueh, R. L., Nelson, A. T. "Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors" Journal of Nuclear Materials, Vol. 371, Issues 1–3, 15, pp. 37-52 , (2007).
24. Minghuang, W. et.al. "Conceptual design of lead cooled reactor for hydrogen production" International Journal of Hydrogen Energy, In Press, Corrected Proof, Available online 27, (2015).
25. Verdaguer, A. "Química del Oxígeno en el Eutéctico Plomo Bismuto. Aplicaciones a reactores ADS" Tesis Doctoral, Universidad Ramon Llul (1990).
26. Rodríguez, D. "Caracterización de un acero español de activación reducida mediante el uso de probetas miniatura" Tesis Doctoral Universidad Rey Juan Carlos (2013).
27. Fernández, M. P. "Estudio de las propiedades metalúrgicas de los aceros martensíticos de activación reducida para su aplicación en los reactores de fusión" Tesis Doctoral Universidad Carlos III de Madrid (2007).
28. Abe, F. et.al. "Creep-resistant steels" Woodhead Publishing in Materials, Cambridge England (2008).
29. García, N. "Desarrollo de Nuevos Aceros Ferríticos ODS para Aplicaciones Nucleares" Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid (2014).
30. Raj, B. et.al. "Ferritic Steels and Advanced Ferritic–Martensitic Steels" Comprehensive Nuclear Materials, Volume 4, pp. 97-121 (2012).
31. Hernández, R. "Caracterización mecánica en termofluencia de un acero de rotor de turbina mediante el uso de probetas subdimensionadas" Proyecto Fin de Máster Universidad Carlos III de Madrid (2013).
32. Masuyama, F. "Advances in Creep Damage/Life Assessment Technology for Creep Strength Enhanced Ferritic Steels" Procedia Engineering, Vol. 55, pp. 591-598 (2013).
33. Chang, Z. "Modelling of Dislocation Bias in FCC Materials in KTH" School of Engineering Sciences (SCI), Royal Institute of Technology, pp. 7,-33 (2013).
34. Porollo, S. I. et.al. "Swelling and void-induced embrittlement of austenitic stainless steel irradiated to 73–82 dpa at 335–365 °C" Journal of Nuclear Materials, vol. 258–263, pp. 1613-1617 (1998).
35. Garner, F.A. et.al. "Void swelling of austenitic steels irradiated with neutrons at low temperatures and very low dpa rates" 12 th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors, Utah (2005).

36. Inoue, M. et.al. "Research and Development of Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steels for Sodium Cooled Fast Breeder Reactor Fuels" Materials Issues for Generation IV Systems, V. Ghetta, D. Gorse, D. Mazière and V. Pontikis, Editors. Springer Netherlands. pp. 311-325 (2008).
37. Tavassoli, A.A.F. "Present limits and improvements of structural materials for fusion reactors – a review" Journal of Nuclear Materials, Vol. 302 (2–3): pp. 73-88 (2002).
38. Yvon P., Carré, F. "Structural materials challenges for advanced reactor systems" Journal of Nuclear Materials, vol. 385 (2): pp. 217-222.(2009).
39. Campos, M. et.al."Diseño de nuevos materiales estructurales para IV Generación" Fronteras de Materiales, Universidad Carlos III de Madrid (2015).
40. Agostini, P. "Issues and considerations for fuel cladding materials of LFR reactor" Matter metting, Petten (2013).
41. Hernández, R.; Serrano, M. "Recopilación bibliográfica de creep" CIEMAT DT/ME-17/II-12 (2012).
42. Calvillo, P. et.al."Estudios del comportamiento a fluencia de un acero tipo P91" Anales de mecánica de la fractura Vol.18 p.130-136 (2001).
43. Holmstrom, S. "Engineering Tools for Robust Creep Modeling" VTT Publications 728 (2010).
44. Moro, L. et al. "Estudio comparativo de parámetros que permiten predecir propiedades al creep de un acero" Anales SAM, pp.117-121 (1999).
45. Holdsworth, S. R. "Factors influencing creep model equation selection" International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol.85, Issues 1–2, pp.80–88 (2008).
46. Staubli, M. et.al. "COST 522- Power Generation into the 21st Century; Advanced Steam Power Plant" PRI Conference Advanced Materials Technology for fossil power plants, (University of Wales Swansea) v. III (2001).
47. Foldyna, V. et.al. "How to improve creep rupture strength of advanced chromium steels" En: EPRI Conference Advanced Materials Technology for fossil power plants, (University of Wales Swansea) v.III (2001).
48. Enríquez, J. L., Tremps, E. "Metalurgia secundaria" Monografías sobre Tecnología del Acero, parte II, Universidad Politécnica de Madrid (2007).
49. Maropoulos, S. et.al. "Structural variations heat treated low alloy steel forgings" Materials Science and Engineering A 380 pp.79-92 (2004).
50. Omar, Al., Prado, M. "Aplicación de los mapas de procesado en la optimización de los parámetros de un proceso de conformado en caliente" Revista Metalúrgica, Madrid, 33 (2), (1997).

51. Rieth, M. et.al. "Creep of the austenitic steel AISI 316 L (N). Experiments and models" Programm Kernfusion Institut für Materialforschung FZKA 7065 (2004).
52. Parker, J. D. "The effect of specimen size on creep behaviour" Welding in the world. Vol.37. No.5 pp.233-241(1996).
53. Hyde. T. H. et.al. "Requirements for and use of miniature test specimens to provide mechanical and creep properties of materials: a review" International Materials Reviews Vol. 52, No. 4 pp.213-255 (2007).
54. Storesund, J.; Tung, S. "Geometrical effect on creep in cross weld specimens" International Journal of Pressure Vessels and Piping Vol. 62 pp.179-193 (1995).
55. ASM Handbook Vol.8, ASM International, Materials Park, (1972).
56. Callister, W.D. "Ciencia e ingeniería de materiales" Editorial Reverté Vol. I (2003).
57. Fattorini, F. et.al. "Effect of impurity content on creep crack growth resistance in 1Cr-1Mo-0,25V ferritic steels" Metallurgical transactions Vol.21A (1991).
58. Maropoulos, P.G.; Ceglarek, D. "Design verification and validation in product lifecycle" CIRP Annals - Manufacturing Technology, Vol. 59, Issue 2, pp. 740-759 (2010).
59. Gooch D.J. "Remnant Creep Life Prediction in Ferritic Materials" Vol. 5. pp. 309-359 (2003).
60. Abe, F. et.al. "New ferritic heat resitant steels for 650 °C Boilers" 3rd EPRI Conference Advanced Materials Technology for fossil power plants, University of Wales Swansea (2001).
61. Evans, M. "A generalized Monkman-Grant relation for creep life prediction: An application to 1CrMoV rotor steel" J. Materials Sciences pp. 3907-3915 (2006).
62. NIMS, National Institute for Materials Science, <http://www.nims.go.jp/eng/>
63. Ruiz, I. et.al. "Caracterización mecánica, de HSS mediante simulación y norma alterna para control de calidad" Memorias del XVIII Congreso Internacional Anual de la SOMIM, Septiembre pp.699-703 (2012).
64. Senior, B. A. "A critical review of precipitation behavior in 1Cr-1Mo-V rotor steels" Materials Science and Engineering A103 pp.263-271 (1988).
65. Salvade, M.; Picasso, A. C. "Comportamiento por termofluencia de un acero estructural de bajo carbono" Congreso SAM/CONAMET (2007).
66. Kimura, K. et.al. "Advances in Turbine Materials, Design y Manufacturing" The Institute of Materials, London (1997).
67. European Creep Collaborative Committee (ECCC), European Commission, <http://www.ommi.co.uk/etd/eccc/advancedcreep/index.htm>

68. ISO "Materiales metálicos. Ensayo de fluencia uniaxial en tracción. Método de ensayo" UNE-EN ISO 204 (2009).
69. ASTM "Standard Test Methods for Conducting Creep, Creep-Rupture, and Stress-Rupture Test of Metallic Materials" E 139-00.
70. Fans, Z. "Creep fatigue lives prediction and sensitivity study of 316L at 550 °C" Acta Metalurgica Sinica (Engineers letters) vol.24 (2) pp.132-140 (2011).
71. Saxena, A. "Nonlinear fracture mechanics for Engineers" CRC Press LLC, ISBN 0-8493-9496-1 (1998).
72. Keller, S. "Creep-fatigue crack initiation and propagation of a notched stainless steel" Tesis Doctoral, University of Central Florida (2013).
73. Fournier, B. et.al. "Lifetime prediction of 9–12%Cr martensitic steels subjected to creep–fatigue at high temperature" International Journal of Fatigue, Volume 32, Issue 6, pp. 971-978 (2010).
74. Narasimhachary, S. B.; Saxena, A. "Crack growth behavior of 9Cr–1Mo (P91) steel under creep–fatigue conditions" International Journal of Fatigue 56 pp.106-113 (2013)
75. ASTM "Standard Test Method for Creep-Fatigue Crack Growth Testing", ASTM E-2760-10.
76. Parker, J. D. "The effect of specimen size on creep behavior" Welding in the world Vol. 37. No.5, pp.233-241 (1996).
77. Serrano, M. et.al. "Propiedades mecánicas con probetas miniatura: ensayos de impacto y small punch" Informe DT/ME-12/IE-10 CIEMAT (2010).
78. Hyde. T. H. et.al. "Requirements for ad use of miniature test specimens to provide mechanical and creep properties of materials: a review" International Materials Reviews Vol. 52, No. 4, pP.213-255 (2007).
79. Lavergne, F. et.al. "Investigation of the effect of aggregates' morphology on concrete creep properties by numerical simulations" Cement and Concrete Research, Vol.71, pp.14-28 (2015).
80. Olbrich, J. et.al. "Characterization of the creep properties of heat resistant 9-12% chromium steels by miniature specimen testing" Materials Science & Engineering A585 pp.335-342 (2013).
81. Rattanak, L. "Modeling and experimental study of the thertiary creep stage of Grade 91 steel" International Journal of Fracture, Vol.169 pp.213-228 (2011)
82. Van den Bosch, J. et.al. "Liquid metal embrittlement susceptibility of ferritic–martensitic steel in liquid lead alloys" Journal of Nuclear Materials, Vol. 376, Issue 3, 15, pp. 322-329 (2008).

83. Yurenchko, M. et.al. "Creep-rupture tests on chromium-containing conventional and ODS steels in oxygen-controlled Pb and air at 650 °C" Nuclear Engineering and Design Vol.280, pp.686-696 (2014).
84. Segle, P. et.al. "Some issues in life assessment of longitudinal seam welds based on creep tests with cross-weld specimens" I. J. of Pressure Vessels and Piping, Vol. 66, pp. 199-222 (1996).
85. Tortorelli, P. et.al. "Corrosion and compatibility considerations of liquid-metals for fusion reactors applications" Journal of nuclear materials, Vol. 103, pp. 621-632 (1982).
86. Weeks, J.R et.al."Liquidus curves and corrosion of Fe Ti Zr and Cu in Liquid Bi-Pb Alloys" Corrosion Vol. 25 (3) (1969).
87. He, B. et.al. "A kinetic model for corrosion and precipitation in non-isothermal LBE flow loop" Journal of nuclear materials, Vol. 297 (2) pp.214-219 (2001).
88. Jianu, A. "Improving the corrosion resistance and creep strength of steels exposed to heavy liquid metals by surface modification using pulsed e-beams" IAEA INPRO-COOL Project, KIT (2011).
89. Serrano, M. "Fragilización de aceros de alto cromo por aleaciones de plomo líquidas" CIEMAT DT/ME-15/IE-10 (2010).
90. Shunk, F. A. et.al."Specificity as an aspect of liquid metal embrittlement" *Scripta Metallurgica*, Vol. 8(5), 519 (1974).
91. Hamouche, Z. "Étude de la fragilisation des aciers T91 et 316L par l'eutectique plomb-bismuth liquide" PhD Thesis, Université paris XII-Val de marne, Paris (2008).
92. Old, C. F. "Liquid metal embrittlement of nuclear materials" Journal of Nuclear Materials, Vol. 92 (1) pp.2 (1980).

CAPÍTULO 2

MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

2.1 Motivación

Los actuales programas nucleares se centran en el estudio y desarrollo de sistemas más sostenibles, fiables, seguros, competitivos y económicos, con el fin de abordar de forma conjunta el problema de la demanda energética y la preservación medioambiental.

Los sistemas denominados de IV Generación pretenden ser más eficaces, sostenibles y rentables, operando en condiciones extremas: elevada temperatura, alta dosis irradiación, refrigerantes agresivos, etc. durante largos tiempos de operación. El diseño de estos sistemas implica el estudio de materiales capaces de soportar durante su vida útil los requisitos de operación.

Uno de los materiales candidatos, debido a su alta resistencia al hinchamiento o swelling y sus propiedades a alta temperatura, son los aceros F/M. El estudio de este tipo de aceros como candidatos se plantea en el tiempo a través de dos objetivos:

- A corto plazo: con la caracterización (microestructural, mecánica, etc.) de los aceros F/M convencionales en rangos de operación más elevados con el fin de asegurar la vida útil de los componentes y que formen parte de los prototipos de estos sistemas de IV Gen incluyéndolos en los códigos de diseño como, por ejemplo, en el código europeo RCC-MRx.
- A largo plazo: con el estudio de F/M mejorados a través de tratamiento termo-mecánico así como sus versiones ODS como materiales de reactores de IV Gen. La caracterización de estos materiales implica a su vez cubrir no solo el estudio del rango de operación para su codificación (comportamiento mecánico, microestructural, etc. soldabilidad, respuesta a irradiación, entre otros), necesitando un gran número de datos experimentales con el coste económico, temporal y humano que implica, sino disponer de vías de fabricación económicas, competitivas y reproducibles a gran escala.

Para el completo estudio del comportamiento mecánico a elevada temperatura de los materiales candidatos, se debe tener en cuenta el fenómeno de la termofluencia. Los

materiales expuestos a elevadas temperaturas pueden deformarse lenta y continuamente a pesar de que no aumente la carga, pudiendo afectar a la integridad del componente durante su vida en servicio e incluso poder llegar a producirse la rotura del mismo.

El estudio experimental de este fenómeno es complejo debido a que implica un gran número de horas de ensayo para el correcto entendimiento del fenómeno (mecanismo de deformación gobernante, velocidad de deformación, tiempo de rotura, tipo de rotura, etc.), además del coste económico que conlleva. El uso de métodos de extrapolación de los tiempos obtenidos en laboratorio frente a los largos tiempos de operación en planta, ayudan al estudio de este fenómeno pero deben ser aplicados a partir de un elevado número de horas de ensayo, con el fin de asegurar la fiabilidad del componente durante toda la vida útil del mismo y que por tanto, pueda reproducir el comportamiento a termofluencia del material de forma eficaz.

Como consecuencia de todo ello, surge la necesidad de la elaboración de bases de datos internacionales en el estudio de la termofluencia (como el NIMS), creación de proyectos y programas europeos de caracterización de materiales candidatos, etc. con el fin de crear grandes bases de datos de cada material para diferentes rangos de operación y así colaborar en las tareas de pre-normativa de los materiales candidatos a IV Gen.

Además, el planteamiento de refrigerantes agresivos en sistemas de IV Gen como los metales líquidos (sodio, plomo o el eutéctico plomo-bismuto) hace necesario el estudio del comportamiento en termofluencia de los materiales bajo este medio, aumentando así el número de condiciones a evaluar el material así como el estudio de los diferentes fenómenos que a su vez pueden implicar: corrosión, fragilización por metal líquido, etc.

También es importante destacar el uso de probetas sub-dimensionadas en la industria nuclear, por las ventajas que aporta en la caracterización de materiales. Así por ejemplo: probetas de menor tamaño implican un menor volumen de material irradiado y por tanto la exposición del personal se minimiza. Además, la cantidad de material empleado para caracterizar es menor siendo muy ventajoso cuando se dispone de poco material, como en coladas experimentales, permiten la reconstrucción de probetas a partir de otras, etc., la obtención de probetas a partir de componentes de menor tamaño que han operado en plantas, estudio de zonas concretas de soldadura, etc.

A su vez, este uso plantea desventajas como la necesidad de un utillaje de laboratorio concreto para el uso de estas probetas, precisión en la fabricación de las mismas, etc., pero sobre todo en la necesidad de asegurar la correcta caracterización del material a partir de menos volumen del mismo, siendo por tanto necesario un estudio en profundidad del efecto del tamaño en los resultados y si es necesario la aplicación de correlaciones o métodos para la obtención de resultados comparables con los obtenidos por probetas estándar.

A pesar de contar con un uso extendido y aplicable entre laboratorios en colaboración carece de estudios concretos al respecto y aplicables en particular al fenómeno de la termofluencia. Incluso empleando probetas de tamaño y proporciones dentro de los límites de las normas internacionales hay estudios que indican el posible efecto que puede ocasionar en los resultados experimentales obtenidos [1-2]. Es por ello que se hace necesario el estudio de dicho efecto del tamaño de probeta en termofluencia para su posible normalización y regulación con el fin de aprovechar las ventajas que este tipo de probetas proporciona.

2.2 Objetivo

El objetivo principal de esta tesis doctoral es la caracterización mecánica en termofluencia de dos aceros F/M como materiales candidatos a IV Gen: T91 y T91-ODS en diferentes condiciones de operación: carga, temperatura y medio (aire y eutéctico plomo-bismuto), empleando probetas sub-dimensionadas.

Para alcanzar el objetivo principal propuesto, se plantean los siguientes objetivos parciales:

1. Estudio del efecto de tamaño de probeta en los ensayos de termofluencia en el acero T91 empleando diferentes geometrías.
2. Selección de la geometría de probeta sub-dimensionada a emplear en los ensayos experimentales para ambos aceros, así como para los ensayos realizados en el eutéctico plomo-bismuto.

3. Caracterización mecánica en termofluencia de los aceros F/M candidatos: T91 y T91-ODS, atendiendo a diferentes condiciones operación mediante ensayos uniaxiales a carga constante, mediante el uso de probetas sub-dimensionadas.
4. Análisis comparativo de los resultados en termofluencia obtenidos entre los candidatos estudiados.
5. Estudio del efecto del medio agresivo (LBE) en las propiedades de termofluencia frente a su comportamiento en aire para el acero T91.

BIBLIOGRAFÍA

1. Yurechko, M. et.al. “Creep-rupture tests on chromium-containing conventional and ODS steels in oxygen-controlled Pb and air at 650 °C” Nuclear Engineering and Design Vol.280, pp.686-696 (2014).
2. Segle, P. et. al. “Some issues in life assessment of longitudinal seam welds based on creep tests with cross-weld specimens” I. J. of Pressure Vessels and Piping, Vol. 66, pp. 199-222 (1996).

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Esquema general del proceso

El esquema general de proceso que se ha seguido para el desarrollo de este trabajo de investigación se presenta en la Figura 3-1.

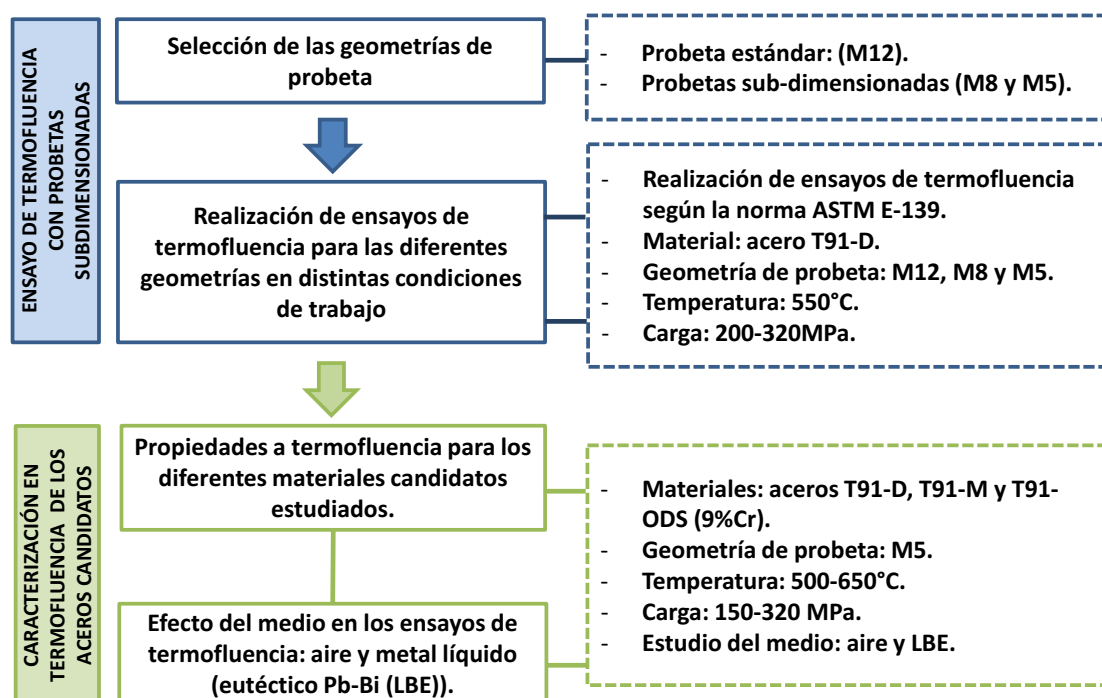


Figura 3-1. Esquema general del proceso experimental.

El proceso experimental incluye desde la elaboración de los planos de mecanización de las probetas de diferente geometría para el estudio del efecto de tamaño, hasta la ejecución de los ensayos de fluencia térmica para las diferentes condiciones de operación en aire y LBE.

3.2 Materiales

La caracterización mecánica en termofluencia ha sido llevada a cabo para los aceros F/M: T91-DEMETERA (T91-D), T91-MEGAPIE (T91-M) y el acero F/M ODS denominado T91-ODS (con un porcentaje en cromo aproximado del 9%).

A continuación se detalla la composición química y el procesado para cada uno de ellos.

3.2.1 Acero T91

El estudio del acero T91 se realizó a través del análisis de dos coladas diferentes: **T91-D** y **T91-M** fabricadas en placas de diferente espesor (15mm y 40mm respectivamente).

La fabricación del acero **T91-D** se realizó en placas de 15mm de espesor después de un proceso de laminado en caliente y de los siguientes tratamientos térmicos: primero un normalizado a 1050°C durante 1min/mm (por milímetro de espesor) y después un revenido a 770°C durante 3min/mm (por milímetro de espesor), seguido de un enfriamiento en agua y en aire respectivamente.

El acero **T91-M** se dispuso en placas de 40mm de espesor después de un proceso de laminado en caliente y de un normalizado a 1040°C durante 30min y posterior enfriado en aire, y a continuación un revenido a 730°C durante 1 hora seguido de un enfriamiento en aire.

La Tabla 3-1 muestra la composición química de ambos aceros.

Tabla 3-1. Composición química del acero T91-D y T91-M (%masa).

Fe(Bal.)	Cr	Mo	Mn	Si	V	Ni	Nb	Cu	Al	C	N	P	S	Sn	B	Co	As
T91-D	8.99	0.89	0.38	0.22	0.21	0.11	0.06	0.06	0.0146	0.1025	0.0442	0.021	0.0004	0.005	-	-	-
T91-M	8.76	0.862	0.597	0.317	0.186	0.099	0.073	0.054	0.021	0.088	0.003	0.019	0.0006	0.005	0.0001	0.019	0.007

3.2.2 Acero T91-ODS

El acero **F/M ODS** estudiado contiene un porcentaje en cromo del 9%, cuya denominación será **T91-ODS**, y cuyo estudio se enmarca dentro del proyecto europeo GETMAT (GEn IV and Transmutation MATerials) siendo fabricado por Kobelco [1].

El acero **T91-CrODS** fue fabricado a partir del polvo obtenido de una barra de acero T91 comercial mediante atomización gaseosa, y posterior molienda junto con Y_2O_3 bajo una atmósfera de argón. Tras la desgasificación a 500 °C durante 3 horas y sellado en un molde acero dulce, la mezcla de polvos fue sometido a 1160 °C durante 3 horas antes de la extrusión.

Las barras extruidas de $\varnothing 30\text{mm} \times 600\text{mm}$ se mecanizaron a $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ en barras de 16mm de espesor y 41mm de ancho y sometidas a un normalizado a $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora y un enfriado en aire. Finalmente, el acero fue trabajado un 40% en frío reduciendo el espesor y con un tratamiento térmico a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora con enfriado en aire, antes de ser retirado mecánicamente el acero dulce del molde [2]. La composición química del mismo se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 3-2. Composición química de los tres ODS estudiados (%masa).

Fe(Bal.)	Cr	W	Mo	Ti	V	Mn	Si	Ni	Y ₂ O ₃
T91-ODS	9.02	-	1.86	-	0.15	0.42	0.68	-	0.34

3.3 Mecanizado y dimensiones de las probetas

La fabricación de las probetas fue realizada en el Taller General del CIEMAT a partir de las planchas de acero empleadas en orientación paralela a la dirección de laminado o extrusión (Figura 3-2).

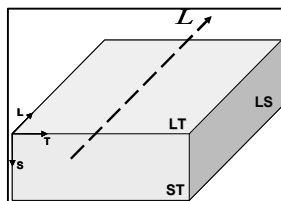


Figura 3-2. Representación esquemática de una plancha de acero según sus planos principales [3].

Para el estudio del efecto del tamaño en termofluencia se han seleccionado tres tipos de probetas: M5 ($\varnothing=3\text{mm}$), M8 ($\varnothing=5\text{mm}$) y M12 ($\varnothing=8\text{mm}$) (Figura 3-3). Se ha denominado a cada tipo de probeta en función de sus dimensiones, haciendo referencia a la métrica de la parte roscada de la probeta según la norma ASTM E-8M [4].

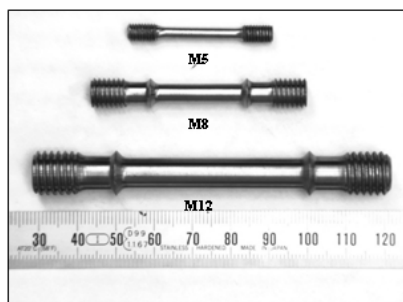


Figura 3-3. Probetas M5, M8 y M12 utilizadas en la caracterización en termofluencia.

A continuación se muestran los planos de las probetas seleccionadas:

- Probeta M12:

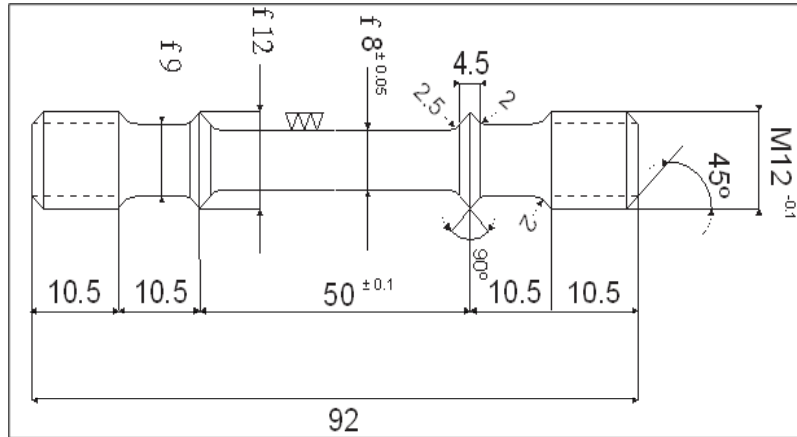


Figura 3-4. Plano de probeta de termofluencia en milímetros de métrica 12 (M12).

- Probeta M8:

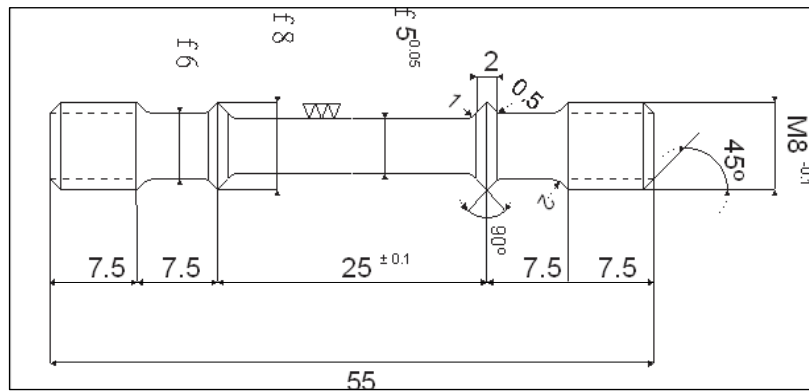


Figura 3-5. Plano de probeta de termofluencia en milímetros de métrica 8 (M8).

- Probeta M5:

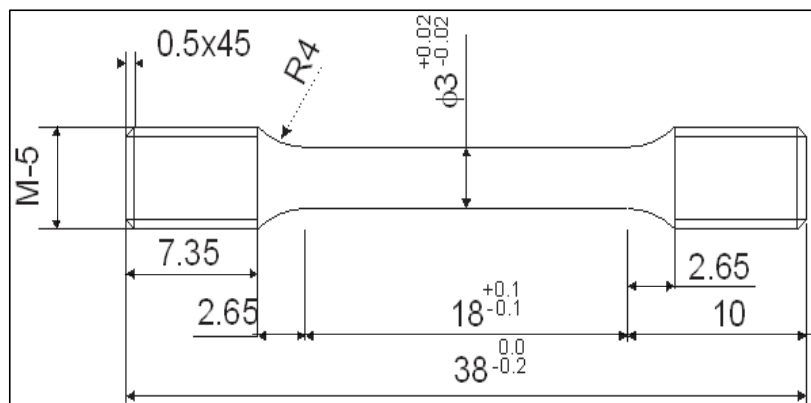


Figura 3-6. Plano de probeta de termofluencia en milímetros de métrica 5 (M5).

En concordancia a la recopilación de los valores de las dimensiones mínimas aceptadas en las normas aplicables al estudio del comportamiento mecánico en termofluencia a alta temperatura, la probeta M12 es la considerada como probeta estándar y las probetas M5 y la M8 (considerada como sub-dimensionada en la norma ASTM E-8 y E-8M) como probetas sub-dimensionadas [4].

A continuación se presenta la Tabla 3-3 que incluye la recopilación de las dimensiones mínimas en milímetros para probetas cilíndricas y que han sido recogidas en las normas estudiadas [6,8-13]: diámetro nominal inicial de la sección transversal de la sección reducida ($D_{0\text{mínimo}}$), la longitud de referencia inicial (L_{r0}) y constante de proporcionalidad K (relaciona la longitud de referencia inicial con el área inicial de la sección transversal de la longitud calibrada (S_0)), incluyendo los valores para cada una de las probetas sub-dimensionadas estudiadas M5 ($D_0=3\text{mm}$ y $L_{r0}=18\text{mm}$) y M8($D_0=5\text{mm}$ y $L_{r0}=25\text{mm}$).

Tabla 3-3. Recopilación de valores mínimos de $D_{0\text{mínimo}}$, L_{r0} y K para probetas cilíndricas de termofluencia.

Norma	Métrica	$D_{0\text{mínimo}}$	L_{r0}	$K = \frac{L_{r0}}{\sqrt{S_0}}$	Comentarios
ISO 204	M5	$3 \geq 3$	$18 \geq 5D_0 = 15$	$6,67 \geq 5,65$	$S_0 = 7,069 \geq 7$
	M8	$5 \geq 3$	$25 \geq 5D_0 = 25$	$5,65 \geq 5,65$	$S_0 = 19,64 \geq 7$
DIN 50125	M5	$3 \geq 3$	$L_0 = 5D_0 = 15$ $18 = L_{r0} \geq L_0 + D_0 = 18$	$6,76 \geq 5,65$	Hace referencia: - DIN EN 10002-1 - ISO 6892
	M8	$5 \geq 3$	$L_0 = 5D_0 = 25$ $25 = L_{r0} \geq L_0 + D_0 = 30$	$5,65 \geq 5,65$	
DIN EN 10002-1	M5	$3 \geq 3$	$L_0 = 5D_0 = 15$ $18 = L_{r0} \geq L_0 + 0,5D_0 = 16,5$	$6,67 \geq 5,65$	Si no hay material suficiente: $L_{r0} \geq L_0 + 2D_0$
	M8	$5 \geq 3$	$L_0 = 5D_0 = 25$ $25 = L_{r0} \geq L_0 + 0,5D_0 = 27,5$	$5,65 \geq 5,65$	
ISO 6892	M5	$3 \geq 3$	$L_0 = 5D_0 = 15$ $18 = L_{r0} \geq L_0 + (D_0/2) = 16,5$	$6,67 \geq 5,65$	$L_{r0} \geq L_0 + 2\sqrt{S_0}$
	M8	$5 \geq 3$	$L_0 = 5D_0 = 25$ $25 = L_{r0} \geq L_0 + (D_0/2) = 27,5$	$5,65 \geq 5,65$	
ASTM E-139 E-8 E-8M	M5	36^*	$18 \geq 5D_0 = 15$	$6,67 \geq 5,65$	(*): $D_{0\text{mínimo}} = 2,5$ (Valor mínimo que acepta como relación proporcional).
	M8	6^*	$25 \geq 5D_0 = 25$	$5,65 \geq 5,65$	

La limitada cantidad de material de la que se disponía de acero T91-ODS, así como las limitaciones del dispositivo experimental de termofluencia para la realización de los ensayos empleando como medio el eutéctico plomo-bismuto y en vistas a un trabajo futuro con material irradiado, propicia la necesidad de selección de una probeta de dimensiones reducidas pero que sea capaz de mostrar resultados conservativos, representativos y aplicables en la caracterización a termofluencia de los materiales tras un análisis previo del efecto de tamaño.

La selección de esta dos métricas sub-dimensionadas es debido a que su uso es el más empleado por los laboratorios con los que colabora directamente el CIEMAT, siendo la probeta M5 la que cumple un mayor número de relaciones proporcionales y la que en principio podría aportar una información más correcta a pesar de emplear menos cantidad de material en ello, con el importante ahorro de material que ello conlleva.

3.4 Métodos

A continuación se detallan los métodos experimentales empleados tanto en la caracterización microestructural como mecánica de los materiales estudiados en el presente trabajo y realizados en los laboratorios e instalaciones de la División de Materiales estructurales del CIEMAT. Dichos métodos se pueden clasificar en:

- Caracterización microestructural:
 - Microscopía Óptica.
 - Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
 - Microscopía Electrónica de Barrido con emisión de efecto campo (FEG-SEM).
 - Espectroscopía Auger.
 - Espectroscopía ESCA.
 - Rayos X.
- Caracterización Mecánica:
 - Ensayo de termofluencia (ASTM E-139).
 - Ensayo de tracción (ASTM E-8).
 - Ensayo de Dureza (ASTM E92).

3.4.1 Caracterización microestructural

Con el fin de caracterizar de forma más completa los materiales candidatos se emplearon las siguientes técnicas de microscopía de la División de Materiales Estructurales del CIEMAT:

3.4.1.1. Microscopía óptica (MO)

La caracterización microestructural mediante microscopía óptica fue llevada a cabo a través de un microscopio Leica DM4000M con una cámara digital acoplada. La correcta preparación de la muestra permite su posterior estudio a través de otras técnicas de microscopía como la microscopía por SEM, etc., aplicando o no ataque químico, un determinado pulido, etc. en función del estudio a realizar.

- **Análisis del material de recepción:** las muestras metalográficas se obtuvieron mediante las técnicas convencionales (Figura 3-7): corte, empaste, desbaste, pulido y ataque (químico y electroquímico) para revelar de forma adecuada la microestructura, precipitados, inclusiones que se desea revelar. El ataque químico seleccionado para el revelado de la microestructura fue el reactivo Vilella, el cual consiste en un ataque por inmersión en una disolución de 45 ml de glicerol, 15 ml de ácido nítrico y 30 ml de ácido clorhídrico durante un tiempo aproximado de unos 30-40 segundos. Este ataque permite revelar la estructura general de los aceros ferríticos/martensíticos, es decir, la fase martensita así como los carburos primarios [3,12-14].



Figura 3-7. Proceso convencional para la obtención de muestras metalográficas: I) corte, II) empastado, III) pulido, IV) identificación, V) ataque y VI) microscopio óptico de la División de Materiales Estructurales del CIEMAT [5].

- Análisis muestras post-ensayo: en este caso cabe destacar como las probetas ensayadas en aire se estudian de nuevo mediante las técnicas convencionales anteriormente mencionadas.

En cambio, las probetas que se ensayan en LBE: ensayos de termofluencia o ensayos estáticos para el estudio de las capas de óxido, deben seguir un procedimiento que permita tanto preservar como poder estudiar las capas de óxido sin dañarlas. El corte de la placa (longitudinal) o probeta (corte transversal de la fractura, próxima a la fractura o alejada de la fractura) objeto de estudio se debe realizar a muy baja velocidad. Además se debe seleccionar una forma de empastado en frío, así como un adecuado desbaste, pulido y ataque, dependiendo de si se desea observar la capa de óxido, estudio de la evolución de la microestructura, etc.

La Figura 3-8 muestra un esquema de la obtención de muestras que se ha llevado a cabo para el estudio de las capas de óxido mediante las diferentes técnicas de microscopia que se presentan a continuación, obtenidas en ensayos en LBE en la presente tesis mediante.

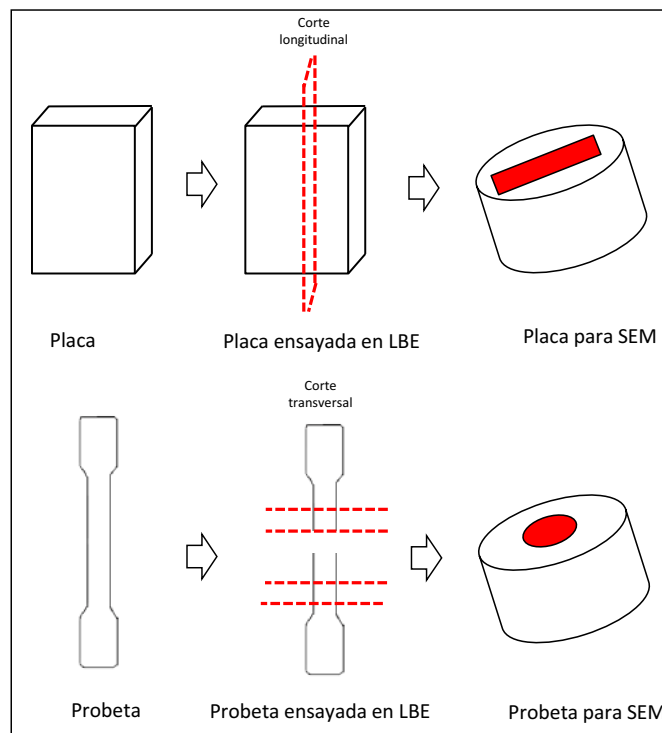


Figura 3-8. Esquema de preparación de las muestras ensayadas en LBE para MO, SEM, etc.

3.4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La técnica de microscopía por SEM fue empleado tanto para el examen fractográfico de las probetas ensayadas en termofluencia, como para el análisis de capas de óxido en el estudio del efecto del metal líquido en los ensayos realizados en condiciones estáticas y de termofluencia.

Para el examen fractográfico y de las capas de óxido se usó un SEM con fuente convencional de electrones de la marca HITACHI-2500 de 30KV (Figura 3-9). Para observar la fractografía de las probetas ensayadas en LBE se empleó una limpieza de los restos de LBE de las mismas, que consiste en poner durante 5 minutos en ácido nítrico 65% y agua en proporción 1:1 y ultrasonidos.



Figura 3-9. Equipo SEM HITACHI-2500 de la División de Materiales Estructurales del CIEMAT.

También para el estudio de las capas de óxido se empleó el análisis EDX (Energy Dispersive X-Ray Microanalysis) realizando microanálisis cualitativos y semicuantitativos, así como la distribución de elementos a través del denominado *mapping*, y así analizar los elementos principales que las forman y los posibles enriquecimientos o empobrecimientos en el material base de los mismos. El sistema de microanálisis EDX incorporado al microscopio detecta elementos de un número atómico superior a 11 y presenta un límite de detección aproximadamente del 0,5%.

Su funcionamiento está basado en la incidencia de un haz de electrones sobre la muestra, que provoca la emisión de electrones secundarios (por su sensibilidad topográfica y alta resolución espacial, dan lugar a la formación de imágenes microscópicas) y de rayos X característicos (proporcionan información sobre la composición elemental de la muestra). Es necesario que las muestras sean conductoras para dar continuidad al paso de corriente ya que durante el

proceso, los electrones están bombardeando continuamente la misma, por lo que las muestras aislantes suelen ser recubiertas por una fina película de carbón u oro [15].

3.4.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido con emisión de efecto campo (FEG-SEM)

De forma complementaria se utilizó un microscopio electrónico de barrido cuya fuente de electrones es un cañón de emisión de campo (Field Emission Gun, FEG) [3]. El FEG-SEM que se empleó es un SU6600 de la marca Hitachi (Figura 3-10), equipado con detectores de electrones secundarios y retrodispersados, además de un detector de EBSD HKL Nondlys R+ (Electron Backscatter Diffraction Analysis) y un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos X Oxford Instruments X-Max 20 mm².

La técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) con la que cuenta este dispositivo es muy empleada en la caracterización microestructural de materiales debido a que a través de la captura de los patrones de difracción se puede determinar la orientación cristalográfica o textura de los materiales, distribución de tamaño de grano y morfología, identificación de fases. El software que incluye esta técnica permite analizar la información y mapas registrados pudiendo obtener toda la información anteriormente descrita [16].



Figura 3-10 Equipo FEG-SEM HITACHI-SU6600 de la División de Materiales Estructurales CIEMAT.

3.4.1.4 Espectroscopía Auger

El análisis mediante espectroscopía Auger (AES, Auger Electron Spectroscopy) se ha empleado para obtener los perfiles de concentración de las capas de óxidos obtenidos en los ensayos

realizados en condiciones estáticas dentro de la cápsula de termofluencia en LBE, en un microscopio Auger modelo PHI Scanning Auger Microprobe.

La espectroscopía Auger permite la detección y cuantificación de los elementos existentes (excepto el hidrógeno y el helio) en las capas superficiales de los materiales conductores. Se basa en la ionización de los átomos de la superficie tras incidir un haz de electrones sobre un material. El hueco producido en el átomo es ocupado por un electrón de un nivel superior, liberándose energía que es captada por otro electrón de niveles superiores, provocando que éste sea expulsado de su átomo. Este último electrón es el denominado electrón Auger. La energía cinética de estos electrones Auger permite identificar el átomo del que proceden y su intensidad permite cuantificar, utilizando unos factores de sensibilidad adecuados para cada elemento [15].

Además, esta técnica permite realizar análisis en profundidad bombardeando la probeta con un haz de iones de argón (proceso denominado “sputtering”) retirando capas de material de forma sucesiva a la vez que se van analizando. Las gráficas obtenidas se conocen como perfiles de composición en profundidad y muestran la variación de la concentración de los elementos desde la superficie hasta la profundidad que se quiere analizar (normalmente al alcanzar el material base).

3.4.1.5 Espectroscopía ESCA

Para el análisis de los óxidos encontrados en la superficie de las cazoletas de ensayo empleadas en los ensayos de termofluencia en metal líquido se empleó el análisis por ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analyses) también denominado XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). La importancia del uso de esta técnica radica en que de ella se puede obtener tanto identificación elemental como información química, es decir, permite conocer el estado de oxidación de los elementos.

El espectrofotómetro fotoelectrónico de rayos X empleado fue un Perkin Elmer PHI 5400, el cual dispone de una fuente de excitación con ánodo de Mg K α ($h\nu = 1.253,6$ eV) con un tamaño de haz de 1 mm de diámetro.

3.4.1.6 Rayos X

El equipo de rayos X que se utilizó en la identificación de los precipitados obtenidos mediante la técnica de extracción, para el estudio comparativo de los aceros T91, fue un “X’Pert-MPD” de la firma PHILIPS, situado en la instalación IR-09 del CIEMAT, con un ánodo de Cu y unas condiciones de operación de: 45 kV, 40 mA.

La base de datos de la que se dispone para la consulta, estudio e identificación de las sustancias a través de los difractogramas que se obtienen es la Powder Diffraction File 2002 (International Center for Diffraction Data).

3.4.2 Caracterización mecánica

La caracterización mecánica a elevada temperatura se ha llevado a cabo mediante ensayos de termofluencia para diferentes condiciones de operación empleando materiales candidatos a sistemas de IV Gen.

A continuación se describen los aspectos más importantes del procedimiento experimental.

3.4.2.1 Ensayo de termofluencia en aire

El tipo de test más utilizado en el estudio de termofluencia debido a características ventajosas como la simplicidad del dispositivo y la capacidad de control y adquisición de datos fiables, y el realizado en esta tesis es el test de termofluencia uniaxial a carga constante (Figura 3-11).

La adquisición de datos se puede centrar en la medida del tiempo de ruptura final así como también en el registro continuo de las deformaciones frente al tiempo hasta la ruptura del material dando una completa información y permitiendo el estudio de importantes parámetros, como la velocidad de deformación entre otras [20]. El dispositivo consta de un horno, el mecanismo de sollicitación de carga y el medidor de deformaciones. La carga se aplica mediante un sistema de palanca de tal forma que en un lado del brazo se carga el peso y por el otro lado de la palanca se acopla la probeta a ensayar.

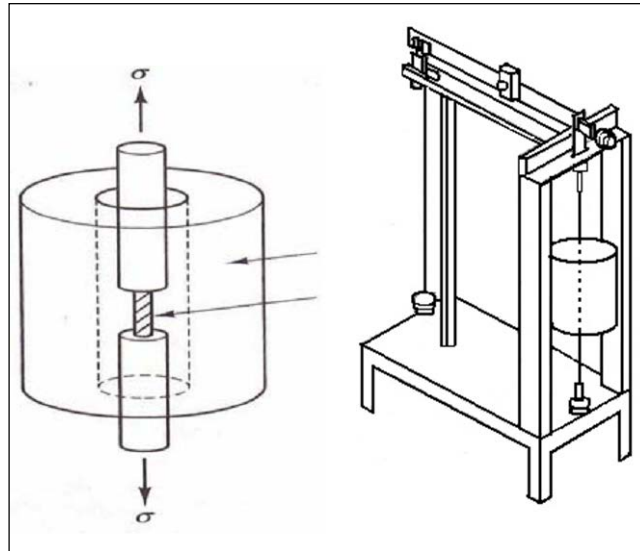


Figura 3-11. Esquema de sistema de ensayo de termofluencia a carga constante [5].

El sistema de equipos empleado son Laubinger + Rickmann (4401) del laboratorio de termofluencia de la División de Materiales estructurales del CIEMAT (Figura 3-12) [5].



Figura 3-12. Dispositivo de ensayo de termofluencia (horno abierto y cerrado) Laubinger + Rickmann (4401) a carga constante.

El laboratorio cuenta con una batería de 32 hornos (Figura 3-13) con control de temperatura. Cada horno tiene un sistema de fijación de la probeta y un dispositivo tipo palanca para la correcta aplicación de la carga, así como un sistema de registro de las deformaciones en función del tiempo [5].



Figura 3-13. Imagen de 5 de los 32 dispositivos del laboratorio de termofluencia de la División de Materiales Estructurales del CIEMAT

El procedimiento experimental de este tipo de ensayo se realiza fijando la temperatura (°C), que es monitorizada mediante tres termopares y la carga (kilos) mediante el sistema de palanca anteriormente mencionado. Los valores de desplazamiento (milímetros) frente al tiempo (segundos) son registrados para posteriormente poder obtener la representación gráfica de la curva característica de termofluencia.

Cada una de las probetas a ensayar debe ser medida antes de ser ensayada para así obtener las dimensiones exactas de la misma y poder calcular la carga a aplicar según la expresión:

$$Carga(kg_f) = \frac{\sigma(MPa) \cdot A_{probeta}(mm^2)}{9,81(m/s^2)} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Una vez realizado el ensayo, a través de los valores de alargamiento registrados por el extensómetro frente al tiempo se puede calcular la deformación. Debido al uso de probetas de distinta métrica se distinguen dos formas de proceder dependiendo del tipo de fijación de las mismas durante el ensayo:

- El extensómetro se fija directamente en la sección calibrada que poseen (probetas M12 ($L_{r_c}=50\text{mm}$) y M8 ($L_{r_c}=25\text{mm}$), y se obtiene a través de la expresión:

$$\varepsilon(\%) = \frac{LVDT_{registrado}}{L_{r0}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.2}$$

- Para las probetas M5, debido a la limitación del dispositivo experimental utilizado, necesita emplear un adaptador roscado en las cabezas de las probetas para poder ser fijadas y realizar el ensayo de termofluencia (Figura 3-14).

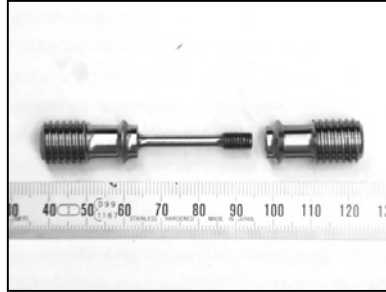


Figura 3-14. Probeta M5 con adaptadores roscados en las cabezas.

En este caso, y de acuerdo con la norma ISO 204 [8] que incluye el uso de adaptadores para la fijación de la probeta y en ellas el extensómetro, de tal forma que a través de dicha fijación se pueda asumir que el alargamiento se ha producido en su totalidad dentro de la longitud de referencia de la probeta, el porcentaje de alargamiento por termofluencia de debe medir según la longitud de referencia (L_{r0}).

$$L_{r0c} = L_{r0} + 2 \sum_i [(D/d_i)^{2n} l_i] \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde D es el diámetro de la probeta; l_i es el incremento de longitud en la zona de transición (con un valor recomendado por la norma de 0.1mm); d_i es el valor del diámetro para cada uno de los incrementos de longitud de la zona de transición; n es el exponente de la tensión, obteniéndose un valor que puede aproximarse a 18 en las probetas de tipo M5 [5].

A partir de las curvas características de cada ensayo, se pueden obtener cada uno de los parámetros necesarios para el estudio del fenómeno de la termofluencia (tiempo de rotura (t_r), velocidad de deformación secundaria ($\dot{\epsilon}_s$), etc.).

3.4.2.2 Ensayo de termofluencia en LBE

Para la realización de ensayos de termofluencia en LBE se necesita de una cápsula capaz de albergar el metal líquido al que va a estar expuesta la probeta, respetando el sistema de

solicitud de carga, temperatura y registro de desplazamiento, además de poder introducir en ella una corriente de gas (normalmente argón y noxal) con el fin de ajustar el contenido de oxígeno presente en el metal líquido y estudiar diferentes condiciones de trabajo.

Gracias al utillaje disponible en el laboratorio de termofluencia de la División de Materiales estructural del CIEMAT (Figura 3-15), se pudieron realizar los ensayos en LBE, empleando probetas M5 a través de cápsulas con un adaptador para el sistema de solicitud de carga.



Figura 3-15. Utillaje necesario para la realización de ensayos de termofluencia en LBE.

El sistema experimental permite introducir una corriente de gas en la cápsula, regulado por caudalímetros de la marca ALICAT, que permiten la mezcla precisa de gases capaces de proporcionar la concentración de oxígeno deseada para el estudio de la influencia de dicha concentración en el metal líquido. Como el diseño que se emplea actualmente no permite la introducción de un sensor de oxígeno, el cual registre y monitorice la cantidad de oxígeno exacta en el metal líquido (si hubiese consumo de oxígeno por parte del dispositivo, mala estanqueidad, etc.), se realiza un purgado inicial del oxígeno antes de comenzar el ensayo. Dicha purga se lleva a cabo a través de una corriente de gas que permita la rápida evacuación del oxígeno, con el fin de posteriormente regularse hasta la concentración requerida a través de la introducción de un caudal preciso de los mismos gases, en este caso, gas Argón (Ar N50, con una pureza $\geq 99,999$, y con contenidos $O_2 \leq 2$ wppm y $H_2O \leq 3$ wppm) y Ar+H₂ (10%) (Noxal 4: Ar N50 con un 10% H₂ N50, ambos con idénticas características de pureza).

La temperatura y concentración de oxígeno que se seleccionó para los ensayos en LBE fue: 500 °C y $\sim 10^{-7}$ % peso, ya el estudio de estos aceros se centra en una región de temperaturas de entre los 350 °C y 550 °C, y un rango de concentraciones comprendida entre $1,1 \cdot 10^{-8}$ y $1,1 \cdot 10^{-5}$ % en peso, para futuras aplicaciones como material de IV Generación [15].

El control de temperatura en el dispositivo experimental sólo es posible en las paredes de la cápsula, por lo que fue necesario un batería de ensayos para la calibración de la misma a través del cual se puede obtener la temperatura dentro de la misma a partir de la monitorización de las paredes de la cápsula con un error aproximado de ± 5 °C.

El LBE empleado en los ensayos fue suministrado por MIFER en una relación en peso de 45%Pb y 55%Bi, con una concentración para cada impurezas de entre 2-50 wppm (Ag, As, Sb, Zn, Cu, Fe, Cd, Ni, Cr, Sn) y con una temperatura de fusión de 125,6°C (teórico 124,5°C).

A continuación se presenta un diagrama del dispositivo experimental para ensayos de termofluencia en LBE (Figura 3-16).

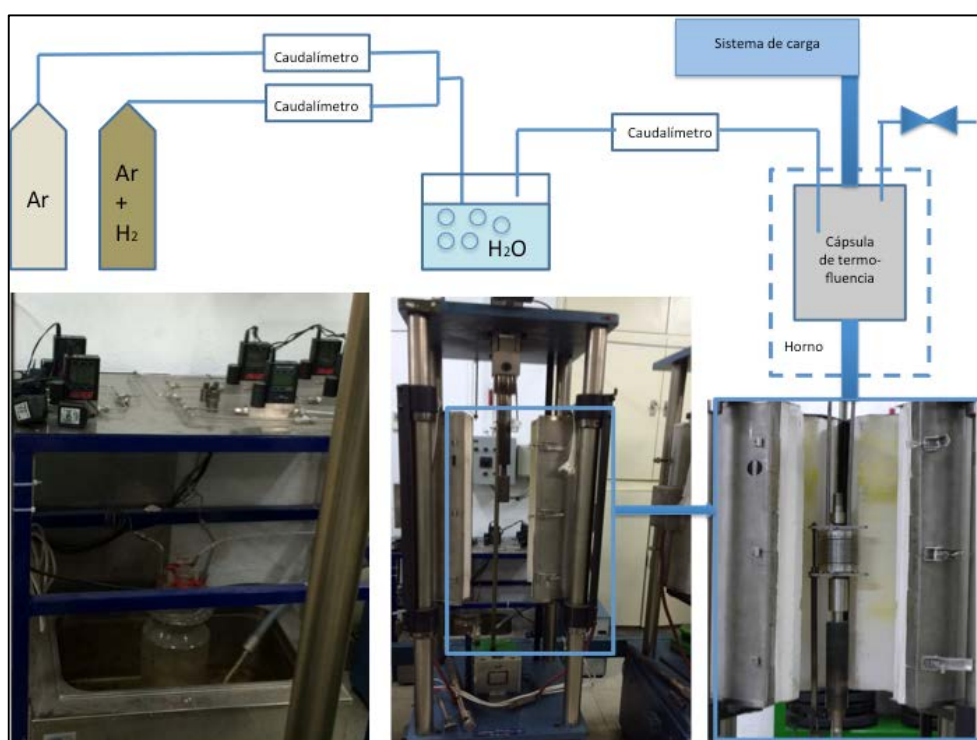


Figura 3-16. Diagrama e imágenes del dispositivo experimental para ensayos de termofluencia en metal líquido.

El dispositivo experimental es alimentado continuamente durante todo el ensayo por una mezcla de gases: gas argón y noxal, a través de los caudalímetros. Para la obtención de la

concentración de oxígeno deseada, dicha mezcla se hace pasar por un lavador sumergido en un criostato a una determinada temperatura. Este es el método normalmente empleado por los laboratorios con el fin de obtener de forma precisa las condiciones deseadas en LBE: $\sim 10^{-7}\%$ peso, a través de una relación de equilibrio H_2/H_2O .

Para calcular los valores de caudal de cada gas a introducir en el dispositivo de termofluencia en ensayos en eutéctico plomo-bismuto se debe tener en cuenta una serie de relaciones y ecuaciones, las cuales se presentan a continuación.

Si la disolución de oxígeno dentro del metal líquido se puede expresar como:

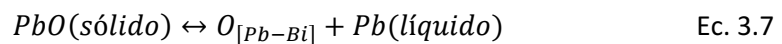
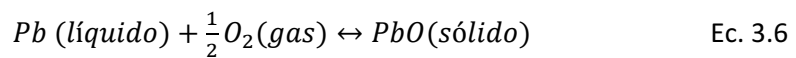


Y si se toma un estado estándar de referencia (O_2 puro a 1 atmósfera) se puede obtener la siguiente expresión:

$$P_{O_2}^{\frac{1}{2}}(gas) = a_{O_{[Pb-Bi]}} = \gamma_0 X_0 \quad \text{Ec. 3.5}$$

Donde P_{O_2} es la presión parcial de oxígeno gaseoso, a_0 es la actividad, X_0 es la fracción atómica en el plomo-bismuto y γ_0 es el coeficiente de actividad.

Si la presión parcial de oxígeno en equilibrio con plomo-bismuto saturado en oxígeno puede ser descrita mediante las relaciones:



Se puede por tanto obtener en equilibrio la siguiente expresión:

$$\Delta G_{PbO} = -RT \cdot \ln \left(\frac{a_{PbO}}{a_O \cdot a_{Pb}} \right) = -RT \cdot \ln \left(\frac{a_{PbO}}{P_{O_2}^{1/2} \cdot a_{Pb}} \right) \quad \text{Ec.3.8}$$

Siendo ΔG_{PbO} [J/mol] la energía libre de formación de óxido.

Quedando definida la actividad del plomo (a_{PbO}) mediante la relación entre la actividad de oxígeno disuelto en el LBE (a_O) y la actividad de oxígeno en el estado de saturación ($a_{O,S}$) a través de la ecuación:

$$a_{PbO} = \left(\frac{a_O}{a_{O,S}} \right) = \left(\frac{C_O}{C_{O,S}} \right) \quad \text{Ec.3.9}$$

Y pudiendo obtener a través de las ecuaciones 3.8 y 3.9 la siguiente expresión para la presión parcial de oxígeno:

$$P_{O_2} = \left(\frac{a_{PbO}^2}{a_{Pb}^2} \right) \exp \left(\frac{2\Delta G_{PbO}}{RT} \right) \quad \text{Ec.3.10}$$

Cabe destacar que cuando el plomo-bismuto se encuentre saturado en oxígeno, el PbO precipitará desde el LBE y su actividad será la unidad, $a_{PbO} = 1$ pudiéndose simplificar la ecuación anterior [7,25].

Por tanto, para la relación de equilibrio H_2/H_2O seleccionada:



Se puede plantear la siguiente expresión que muestra como la presión parcial de oxígeno vendrá determinada por la relación entre las presiones parciales de hidrógeno y agua:

$$P_{O_2} = \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2 \exp \left(\frac{2\Delta G_{H_2O}}{RT} \right) \quad \text{Ec.3.12}$$

Pudiendo al final obtener a través de las expresiones 3.10 y 3.12 la correlación existente entre la relación (H_2/H_2O) y la concentración de oxígeno disuelto en el LBE:

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \left(\frac{C_O}{a_{Pb} \cdot C_{O,S}} \right) \exp \left(\frac{\Delta G_{PbO} - \Delta G_{H_2O}}{RT} \right) \quad \text{Ec.3.13}$$

A través de la expresión anterior, tomando la concentración de oxígeno deseada y fijando la temperatura de ensayo, caudal total de gas (cc/min) y temperatura del agua del criostato (°C) se puede obtener la $P_{V_{H_2}}$ y calcular el caudal de noxal y argón a introducir:

$$Pv_{H_2} = (H_2/H_2O) \cdot Pv_{H_2O} \quad \text{Ec.3.14}$$

Las ecuaciones complementarias empleadas para la obtención de los caudales y que han sido directamente extraídas del [25]:

$$a_{Pb} = \exp(-0,8598-135,21/T); T(K) \quad \text{Ec.3.15}$$

$$\Delta G(PbO) (J/mol O) = -218805 + 99,55 \cdot T; T(K) \quad \text{Ec.3.16}$$

$$\Delta G(H_2O) (J/mol O) = -245155 + 52,25 \cdot T; T(K) \quad \text{Ec.3.17}$$

$$Cs,o (wt\%) = 10^{(2,25-4125/T)}; T(K) \quad \text{Ec.3.18}$$

$$Po_2 = \text{EXP}[2(\ln(Co)-\ln(Co,s) + 2 \cdot \Delta G(PbO)/8,31 \cdot T - 2 \cdot \ln(a_{Pb}))]; T(K) \quad \text{Ec.3.19}$$

$$P_{\text{vapor agua}} (Pa) = 1000 \cdot \exp(16,573 - (3988,842 / (273 + T_{\text{criost}} - 39,47))); T_{\text{criost}} (^\circ C) \quad \text{Ec.3.20}$$

De forma complementaria y con el fin de estudiar de forma más completa el comportamiento que puede sufrir el material en termofluencia al estar expuesto al LBE, se realizaron ensayos estáticos en el mismo dispositivo de termofluencia para el estudio de la evolución de la capa de óxido del acero T91-D con el tiempo.

Para ello se mecanizaron 4 placas del acero y se introdujeron cada una de ellas en una cazoleta diferente para ser ensayadas a distintos tiempos de exposición y de forma independiente. Las placas se fijaron al final de la misma, mediante un taladro roscado en una esquina de la misma, para asegurar que se encontrarían sumergidas en el LBE durante todo el ensayo.

Las condiciones de ensayo: 500 °C y ~10⁻⁷% peso, al igual que los ensayos que se realizaron en termofluencia, para los siguientes tiempos de exposición de: 24, 100, 500 y 900 horas.

Tras el ensayo, se siguió el procedimiento post-ensayo descrito anteriormente para el análisis de las capas de óxido obtenidas a través de diferentes técnicas de microscopía.

3.4.2.3 Ensayo de tracción

Los ensayos de tracción se realizaron para completar la caracterización mecánica de los aceros T91 estudiados según la norma ASTM E8-04 [11] mediante el análisis de la curva tensión-deformación.

Si se somete a la probeta a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta la rotura se pueden calcular propiedades importantes del material como [5]:

- *Limite elástico* ($\sigma_{YS\ 0.2\%}$): tensión máxima que un material elástico puede soportar sin llegar a sufrir deformaciones permanentes.
- *Módulo de Young* (E): constante elástica que relaciona tensión y deformación.
- *Resistencia a tracción* (σ_{UTS}): tensión máxima que es capaz de soportar el material antes de que empiece el proceso de estricción.
- *Elongación Final* (A%): deformación máxima que ha sufrido el material durante el ensayo. Esta medida de ductilidad del material se cuantifica mediante la diferencia entre la longitud inicial y final de la probeta tras la fractura.

$$\% \text{ elongación} = A\% = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100 \quad \text{Ec. 3.14}$$

También se puede cuantificar la ductilidad de un material a través de la reducción de área o estricción que experimenta tras sobrepasar la σ_{UTS} . Para ello, se mide el diámetro inicial de la probeta y el final, y la siguiente relación nos determina la estricción que es capaz de soportar antes de la rotura:

$$\% \text{ Estricción} = Z\% = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100 \quad \text{Ec. 3.15}$$

Los ensayos de tracción se han llevado a cabo en una máquina servo-hidráulica MTS con una célula de carga de 25kN, y bajo la norma ASTM E8 (Figura 3-17) empleando probetas cilíndricas M5.

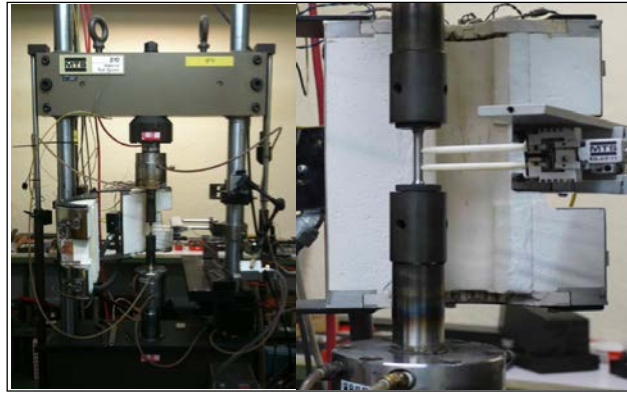


Figura 3-17. General y detalle de la maquina servo-hidráulica MTS (célula de carga de 100kN).

El sistema de control de deformación durante las primeras fases del ensayo estuvo a cargo de un extensómetro, pasando posteriormente a ser controlado por el sensor de desplazamiento de la propia máquina de ensayo (LVDT).

3.4.2.4 Ensayo de dureza

Como complemento a la caracterización mecánica de los materiales se realizaron ensayos de dureza Vickers siguiendo la norma ASTM E-92 [24]. El durómetro empleado es un Akashi Seisakusho AVK-AII, el cual permite, mediante la aplicación de la carga a través de un penetrador de geometría determinada (en este caso, punta de diamante Vickers de impronta cuadrada), el cálculo de la dureza del material así como la detección de posibles inhomogeneidades en el material.



Figura 3-18. Durómetro Akashi Seisakusho utilizado en la realización de ensayos Vickers.

BIBLIOGRAFÍA

1. GETMAT Project, <http://nuklear-server.nuklear.kit.edu/getmat/>
2. Yurechko, M. et. al. "Creep rupture test on chromium-containing conventional and ODS steels in oxygen-controlled Pb and air at 650°C" Nuclear Engineering and Design Vol. 280 pp. 686-696 (2014).
3. Rodríguez, D. "Caracterización de un acero español de activación reducida mediante el uso de probetas miniatura" Tesis Doctoral Universidad Rey Juan Carlos (2013).
4. ASTM, "Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials", ASTM E-8
5. Hernández, R. "Caracterización mecánica en termofluencia de un acero de rotor de turbina mediante el uso de probetas sub-dimensionadas" Proyecto Fin de Máster Universidad Carlos III de Madrid (2013).
6. ISO "Materiales metálicos. Ensayo de fluencia uniaxial en tracción. Método de ensayo" UNE-EN ISO 204 (2009).
7. DIN, "Testing of metallic materials - Tensile test pieces", DIN 50125(2009).
8. DIN EN, "Metallic materials - Tensile testing - Part 1: Method of testing at ambient temperature", DIN EN 10002-1 (2001).
9. ISO "Materiales metálicos. Ensayo de tracción" ISO 6892 (2009).
10. ASTM "Standard Test Methods for Conducting Creep, Creep-Rupture, and Stress-Rupture Test of Metallic Materials" ASTM E 139-00.
11. ASTM, "Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials", ASTM E-8M.
12. Fernandez, P. et. al. "Metallurgical properties of reduced activation martensitic steels Eurofer 97", Journal of nuclear materials, Vol. 307, pp. 495-499 (2002).
13. ASTM, "Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens", ASTM E3 – 11.
14. ASTM, "Standard Practice for Microetching Metals and Alloys" ASTM E407 – 99.
15. Martín, F. J. "Corrosión de materiales estructurales en el eutéctico plomo-bismuto bajo condiciones estáticas y dinámicas" Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2005).
16. García, N. "Desarrollo de Nuevos Aceros Ferríticos ODS para Aplicaciones Nucleares" Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid (2014).
17. Moro, L. et al. "Estudio comparativo de parámetros que permiten predecir propiedades al creep de un acero" Anales SAM, pp.117-121 (1999).
18. Hernández, R.; Serrano, M. "Recopilación bibliográfica de creep" CIEMAT DT/ME-17/II-12 (2012).
19. Masuyama, F. "Advances in Creep Damage/Life Assessment Technology for Creep Strength Enhanced Ferritic Steels" Procedia Engineering, Vol. 55, pp. 591-598 (2013).

20. Abe, F. et.al. "Creep-resistant steels" Woodhead Publishing in Materials, Cambridge England (2008).
21. Verdaguer, A. "Química del Oxígeno en el Eutéctico Plomo Bismuto. Aplicaciones a reactores ADS" Tesis Doctoral, Universidad Ramon Llul (1990).
22. Gromov, B. F., Orlov, Y. I., Martynov, P. N. and V.A., G., "The problems of technology of the heavy liquid metal coolants (Lead-Bismuth, Lead)", Conf. Heavy Liquid Metal Coolant in Nuclear Technology HLMC '98, Obninsk, Russia (1998).
23. Ghetta, V., "Thermodynamic and corrosion studies related to lead-bismuth", Proceedings of the MEGAPIE Technical Review meeting, SUBATECH, Nantes, France (2004)
24. ASTM, "Standard test method for vickers hardness of metallic materials" ASTM E-92, (2003).
25. "Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, materials, compatibility, thermal-hydraulics and technologies" AEN NEA (2011).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la caracterización mecánica en termofluencia en aire de los materiales estudiados así como la caracterización microestructural de cada uno de ellos.

4.1 Caracterización microestructural

La caracterización microestructural realizada en los materiales estudiados se ha llevado a cabo mediante microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (FEG-SEM).

A continuación se presenta la microestructura base de los aceros T91 estudiados en los tres planos principales de una placa:

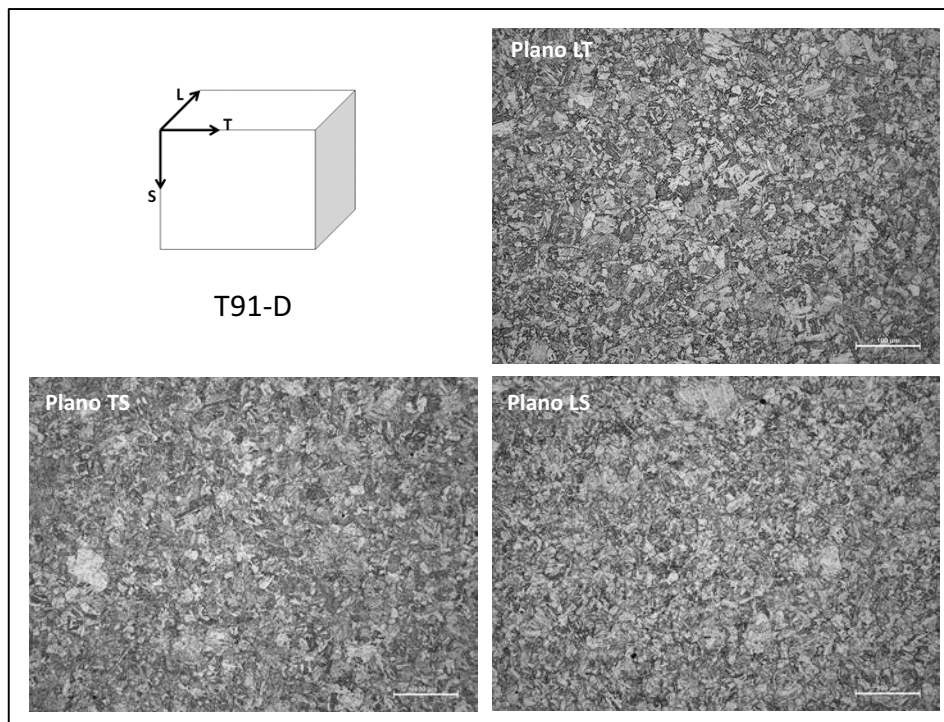


Figura 4-1. Metalografía del acero T91-D en sus tres planos principales obtenida mediante MO.

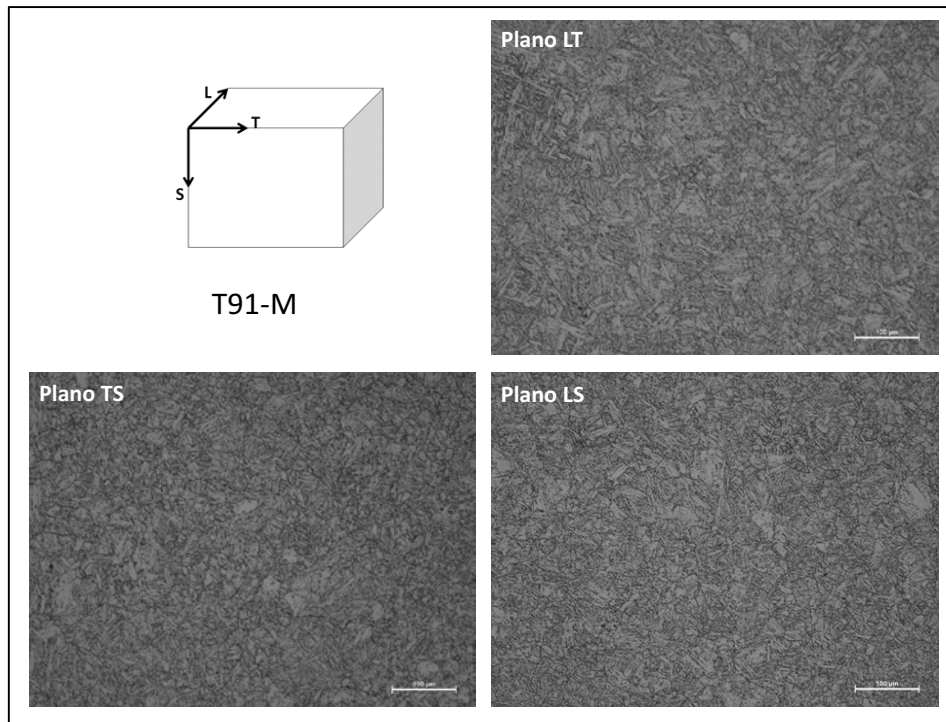


Figura 4-2. Metalografía del acero T91-M en sus tres planos principales obtenida mediante MO.

El ataque Vilella empleado en las muestras metalográficas estudiadas revela la estructura característica de los aceros F/M, presentando ambos una morfología muy similar. Se puede observar como los procesos de normalizado y revenido posteriores a la laminación en caliente han mitigado la anisotropía que origina este proceso de conformado.

Gracias al ataque electrolítico con ácido oxálico en agua destilada (45-50s, 6V), se pudo obtener la medida del tamaño de grano de austenita primaria de ambos aceros, los cuales presentan según la norma ASTM E-112 un valor medio aproximado de 18-19µm para el acero T91 y de 19-20 µm para el T91-M.

La caracterización del acero T91-ODS fue realizada por en el KIT (Karlsruhe Institute of Technology) en la participación realizada de forma conjunta con el CIEMAT para el proyecto GETMAT, la cual se adjunta a continuación con el fin de presentar de forma completa la caracterización de los materiales estudiados incluyendo las imágenes obtenidos por MO [1].

El diámetro de grano medio obtenido fue de aproximadamente 2,5 µm, con una longitud de los granos aproximada de 20 µm en la dirección transversal y ocasionalmente se detectaron a su vez granos de entorno 45 µm.

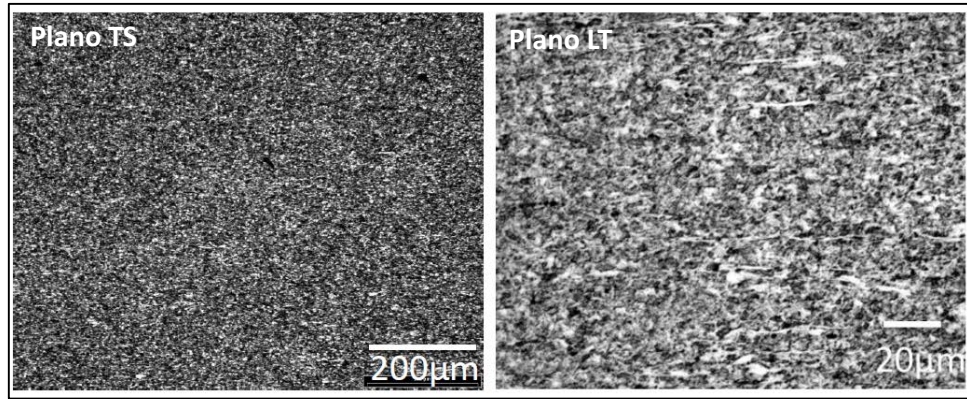


Figura 4-3. Metalografía (ataque con ácido pícrico) del acero T91-ODS para dos planos principales obtenida mediante MO [1].

La Figura 4-4 presenta las imágenes obtenidas en MO sin atacar con el fin de observar el tamaño de los poros detectados, siendo de un tamaño aproximado de entre 1,7-4 µm y los más alargados de entre 5,3-5,5 µm.

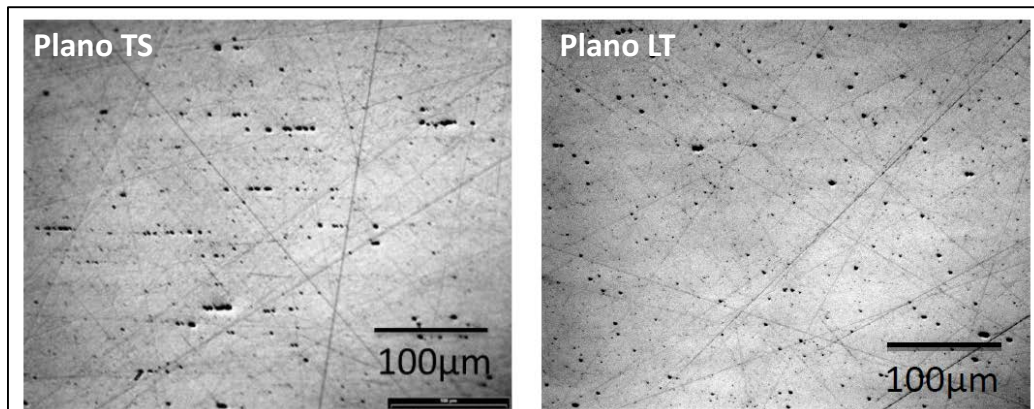


Figura 4-4. Imágenes de MO obtenidos para el estudio del tamaño de poros en los planos TS y LT [1].

4.2 Ensayos de dureza

Los datos de dureza media de cada material en función del plano de orientación se recogen en la Tabla 4-1 que se muestra a continuación.

Tabla 4-1. Distribución de las durezas medidas por material y orientación.

Orientación	T91-D	T91-M	T91-ODS
LT	237,2	257,4	343,8
TS	225,0	255,2	342,0

LS	196,2	253,2	340,2
Media HV10/15	219,5	255,3	342,0

Puede apreciarse, como el acero T91-ODS presenta una mayor dureza con respecto los aceros convencionales T91, poniéndose por tanto de manifiesto a través de esta medida el efecto que se produce en los ODS con respecto a los F/M convencionales debido al endurecimiento de la matriz ferrítica que sufren.

Los valores de dureza del acero T91-D y T91-M se encuentran dentro de los mismos rangos de magnitud, siendo ligeramente superior la de este último.

4.3 Ensayos de tracción

Se han realizado ensayos de tracción para los tres materiales estudiados: T91-D, T91-M y T91-ODS, como caracterización mecánica complementaria de estos dos aceros empleando para ello las probetas cilíndricas M5.

A continuación se presenta en la Tabla 4-2 los valores obtenidos de: límite elástico ($\sigma_{ys\ 0.2\%}$), tensión máxima (σ_{UTS}), porcentaje de estricción (Z(%)) y porcentaje de elongación (A(%)) para cada material:

Tabla 4-2. Resultados en ensayos de tracción para los aceros T91-D, T91-M y T91-ODS.

Acero	T(°C)	$\sigma_{ys\ 0.2\%}$ (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	Z(%)	A(%)
T91-D	25	501,21	619,02	75,74	15,1
		497,57	613,24	73,95	17,29
	350	499,67	608,26	74,84	15,37
	450	453,15	533,32	77,73	13,7
T91-M	26	657,96	771,36	74,38	18,12
		659,39	769,28	75,09	14,39
	250	598,6	693,61	72,57	15,76
		589,59	685,87	75,97	12,96
	350	589,2	675,04	74,6	13,77
		584,89	649,76	69,36	7,93
	450	541	618,55	76,06	17,51
		556,82	617,71	73,09	13,62
T91-ODS	25	946,42	1098,14	14,85	40,03

	400	925,77	1097,5	16,76	48,69
		784,14	863,5	6,11	32,62
	600	766,58	888,08	11,84	41,83
		354,06	397,42	22,25	31,25
	700	324,97	392,75	20,71	36,15
		212,65	228,62	8,5	23,63
	800	202,74	237,48	9,36	22,07
		143,72	170,24	10,19	9,28

En la Figura 4-5 y Figura 4-6 se representa la variación de la resistencia a tracción (σ_{UTS}) y del límite elástico ($\sigma_{ys\ 0.2\%}$) frente el mismo rango de temperatura para los tres aceros.

El acero T91-ODS, tal y como era de esperar, presenta una mayor resistencia a tracción para el mismo rango de temperaturas así como un mayor límite elástico. Por otro lado, este acero presenta un menor porcentaje de elongación con respecto a los otros aceros T91 convencionales.

Si se comparan solo los dos aceros T91, el acero T91-M es el que presenta una mayor resistencia a tracción así como un mayor límite elástico. En este caso, los porcentajes de estricción y elongación obtenidos para ambos aceros son muy similares dentro de la dispersión que presentan.

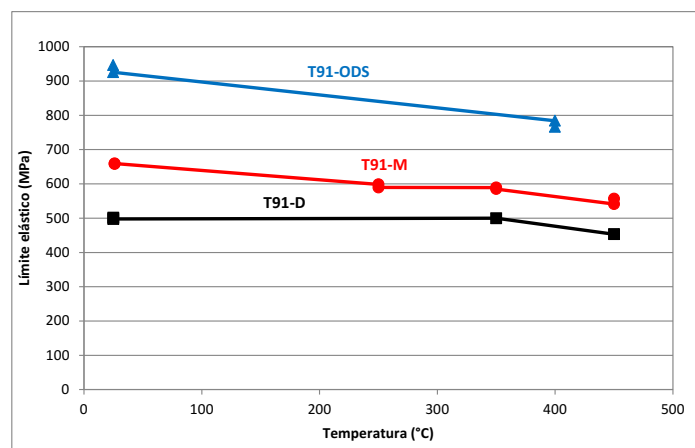


Figura 4-5. Variación del límite elástico (MPa) frente a la temperatura (°C) para los aceros T91-D, T91-M y T91-ODS.

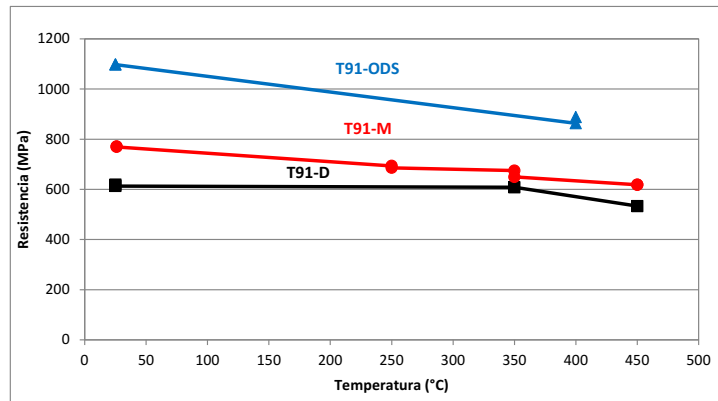


Figura 4-6. Variación de la resistencia (MPa) frente a la temperatura (°C) para los aceros T91-D, T91-M y T91-ODS.

4.4 Ensayos termofluencia en aire

La caracterización mecánica en termofluencia de los materiales estudiados se ha llevado a cabo siguiendo el esquema general de proceso experimental (ver Figura 3-1) a través de dos bloques de trabajo:

- *Estudio del efecto de tamaño de probeta en ensayos de termofluencia:* con el acero T91-D a una temperatura de 550°C y para un rango de tensiones de entre los 200-320MPa con tres geometrías de probeta (Ver planos en apartado 3: Materiales y métodos): M5 ($\varnothing=3\text{mm}$, Lr=18mm), M8 ($\varnothing=5\text{mm}$, Lr=25mm) y M12 ($\varnothing=8\text{mm}$, Lr=50mm, probeta estándar).
- *Caracterización mecánica en termofluencia de los aceros F/M candidatos a reactores de IV Gen:* T91-D y T91-M, así como para el acero T91-ODS, sometidos ambos a las mismas condiciones de fluencia térmica en aire empleando probetas M5.

Por tanto, la matriz experimental de ensayos de termofluencia en aire se puede resumir en la siguiente tabla:

Tabla 4-3. Matriz experimental de ensayos de termofluencia en aire

	Material	Geometría probeta	T(°C)	Carga(MPa)
Efecto de tamaño	T91-D	M5	550	200-320
		M8		
		M12		

Termofluencia en aire	T91-D	M5	500-600	200-320
	T91-M			
	T91-ODS			

A fin de presentar la información de la forma más clara posible se presentan los resultados obtenidos clasificados por material.

4.4.1 Acero T91-D

A continuación se muestra en la Tabla 4-4 los resultados obtenidos en los ensayos de termofluencia para el acero T91 en aire a 550°C empleando las probetas: M5, M8 y M12.

Tabla 4-4. Resultados obtenidos en termofluencia del acero T91-D a 550°C empleando probetas M5, M8 y M12.

Métrica	Tensión (MPa)	t (h)	Velocidad de deformación secundaria (h ⁻¹)
M5	320	8	3,21E-03
M8		9	4,13E-03
M12		31	1,20E-04
M5	300	26	2,12E-03
M8		23	1,68E-03
M12		31	1,25E-04
M5	275	104	6,47E-04
M5		146	3,57E-04
M8		108	4,71E-04
M8		134	3,64E-04
M12		84	1,37E-04
M12		148	1,09E-05
M5	250	450	8,62E-05
M5		461	8,53E-05
M8		805	6,30E-05
M8		998	4,04E-05
M12		1447	6,57E-06
M12		838	1,72E-05
M5	225	2545	1,26E-05
M5		3252	7,90E-06
M8		3468	9,49E-06

M8	200	2319	1,34E-05
M12		3373	2,85E-06
M12		4841	3,20E-06
M5		6318	1,64E-05
M12		> 8000 EN MARCHA	~1,55E-07

Número total de horas de ensayo:	> 38467
----------------------------------	---------

Y a su vez las curvas representativas: deformación (%) frente al tiempo (h), y velocidad de deformación (/h) frente al tiempo (h) para cada uno de los valores de tensión estudiados (200-320MPa) para el acero T91-D.

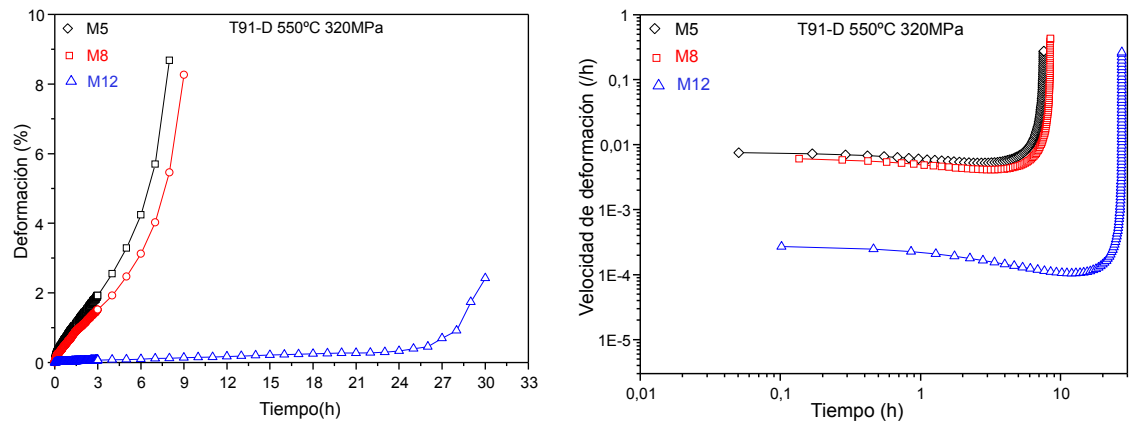


Figura 4-7. Curvas Deformación (%)–tiempo (h) y Velocidad de deformación (h^{-1})–tiempo(h) a 320MPa para el acero T91-D.

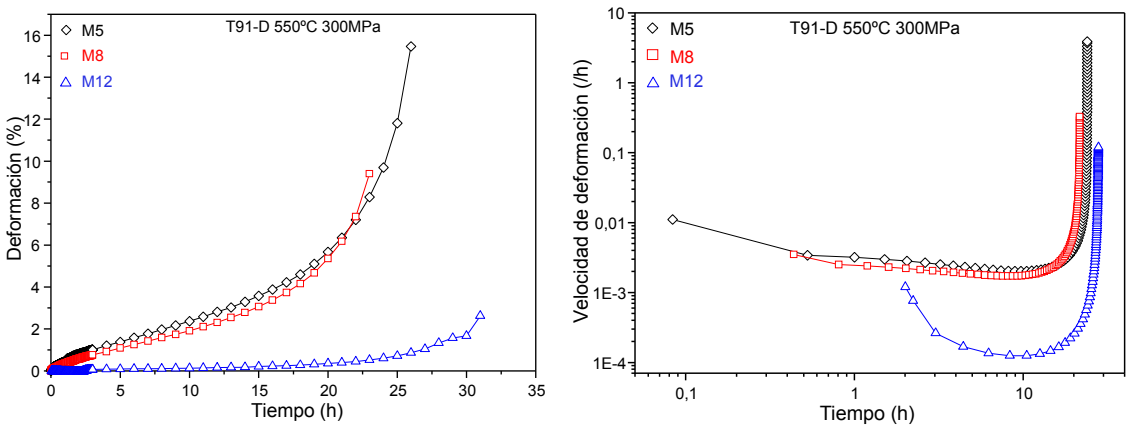


Figura 4-8. Curvas Deformación (%)–tiempo (h) y Velocidad de deformación (h^{-1})–tiempo(h) a 300MPa para el acero T91-D.

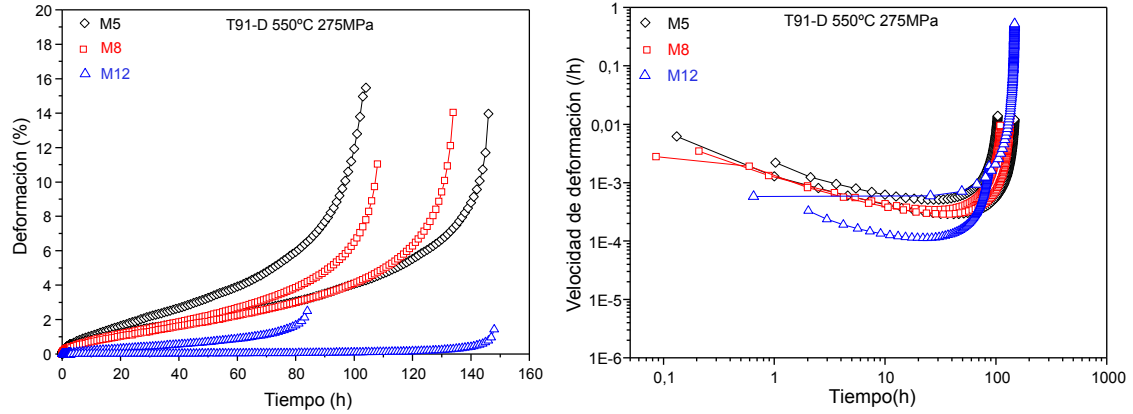


Figura 4-9. Curvas Deformación (%)–tiempo (h) y Velocidad de deformación (h^{-1})–tiempo(h) a 275MPa para el acero T91-D.

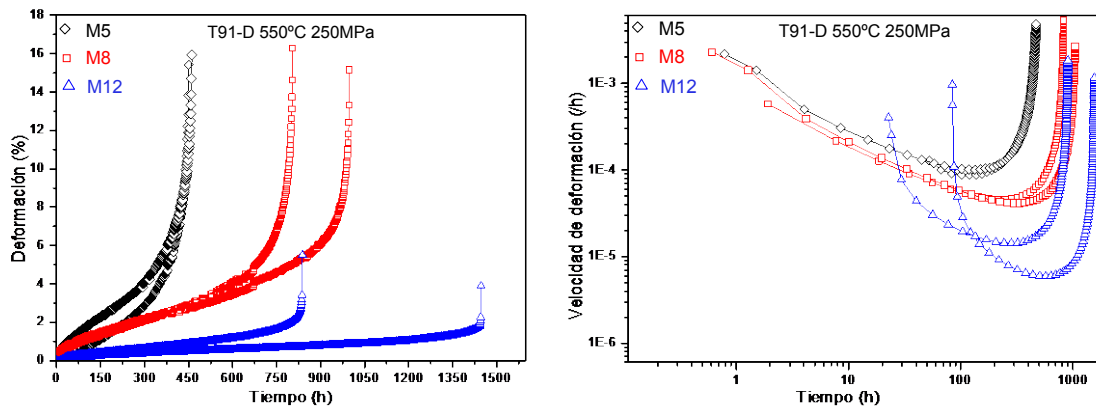


Figura 4-10. Curvas Deformación (%)–tiempo (h) y Velocidad de deformación (h^{-1})–tiempo(h) a 250MPa para el acero T91-D.

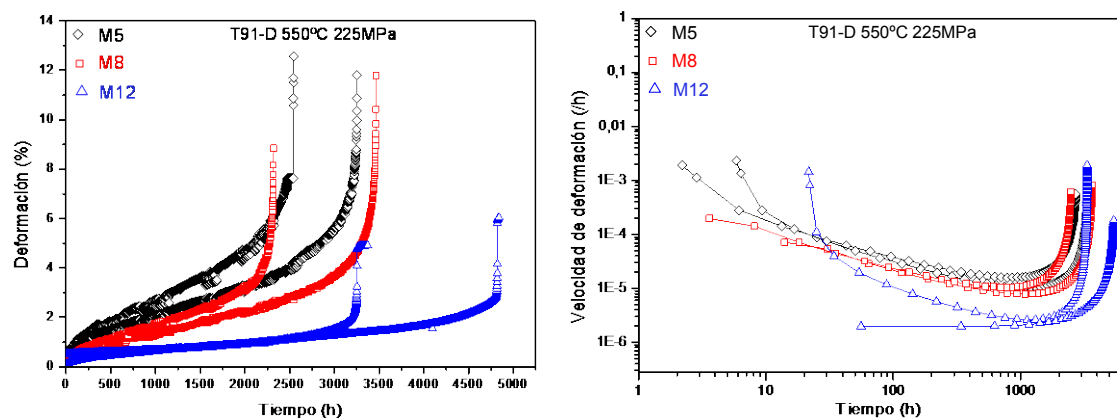


Figura 4-11. Curvas Deformación (%)–tiempo (h) y Velocidad de deformación (h^{-1})–tiempo(h) a 225MPa para el acero T91-D.

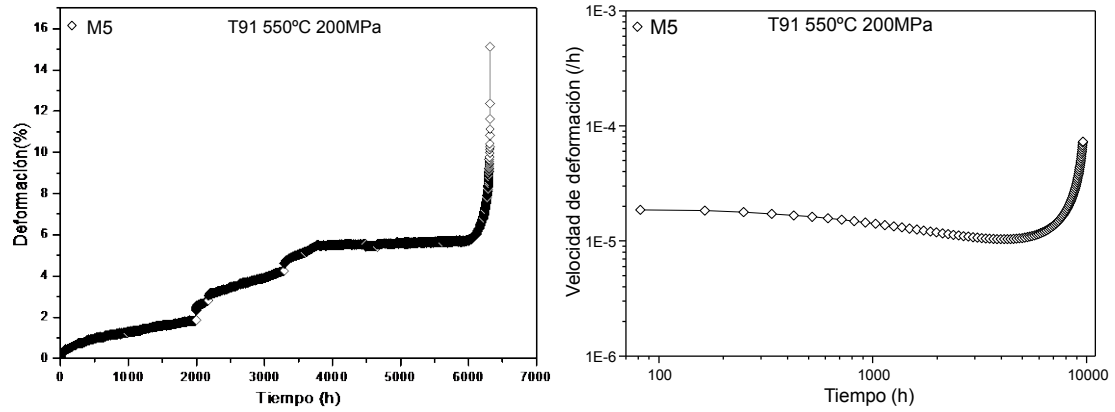


Figura 4-12. Curvas Deformación (%)–tiempo (h) y Velocidad de deformación (h^{-1})–tiempo(h) a 200MPa para el acero T91-D.

Los datos revelan en general, como las probetas de menor tamaño presentan tiempos de rotura menores, obteniendo valores de velocidad de deformación secundaria mayores que la presentada por la probeta estándar estudiada.

Tras el ensayo mecánico, se ha realizado a su vez un análisis fractográfico de todas las probetas recogiendo a continuación un ejemplo del procedimiento realizado para cada una de ellas (Figura 4-13) y que se caracteriza por ser una fractura dúctil con la aparición de los característicos dimples.

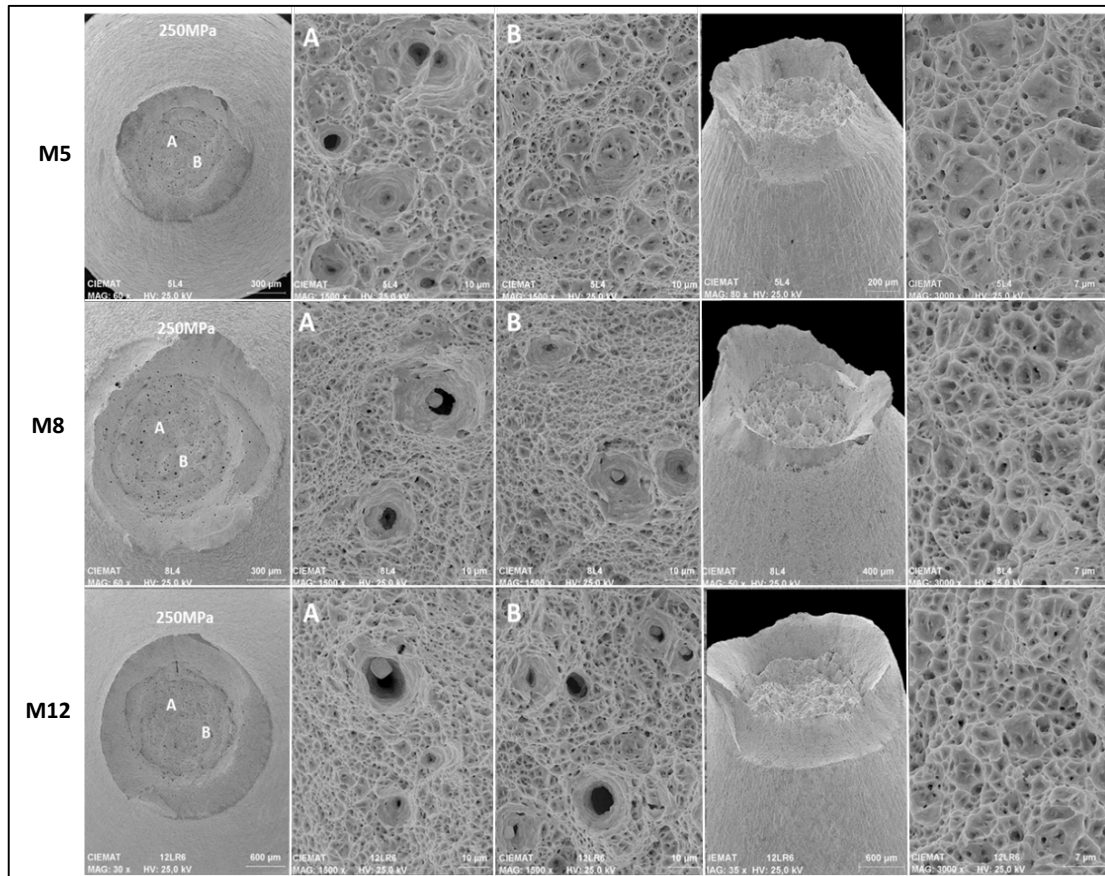


Figura 4-13. Fractografía realizada a las probetas ensayadas de T91-D: 5L4 (M5), 8L4 (M8) y 12LR6 (M12) ensayadas a 250MPa y 550°C.

De forma complementaria, se realizaron ensayos de termofluencia en aire a 600°C con el fin de contar con un rango de temperaturas mayor y poder comparar, a su vez, con el resto de materiales estudiados, empleando, como única geometría de probeta la M5.

Tabla 4-5. Resultados obtenidos a 600°C en termofluencia empleando probetas M5 para el acero T91-D.

T(°C)	Tensión (MPa)	t (h)	Velocidad de deformación secundaria (h ⁻¹)
600	200	46	1,27E-03
	180	148	3,47E-04
		95	5,09E-04

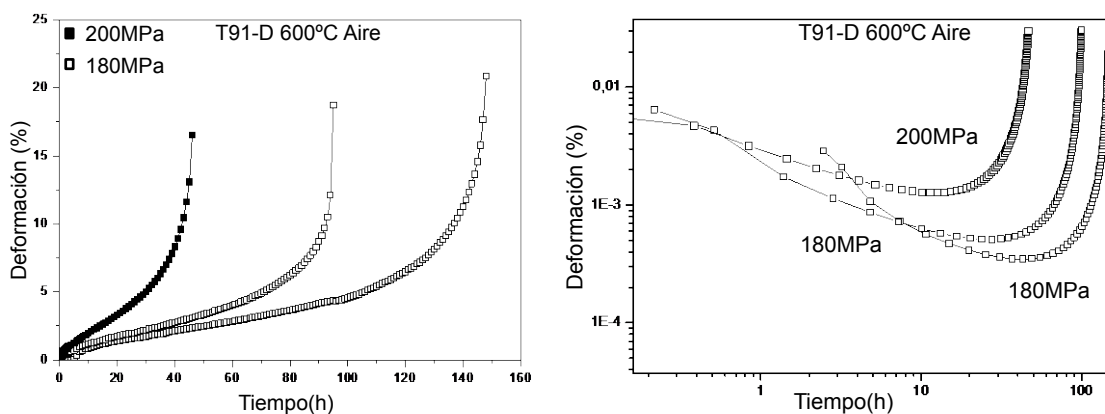


Figura 4-14. Curvas Deformación (%)–tiempo (h) y Velocidad de deformación (h^{-1})–tiempo(h) para el T91-D empleando probetas M5 a 600°C, 180-200MPa en aire.

Se realizó también el análisis fractográfico de las probetas ensayadas, las cuales presentan de nuevo una fractura dúctil característica. La Figura 4-15 muestra un ejemplo representativo de la fractografía obtenida para el acero T91 a 600°C.

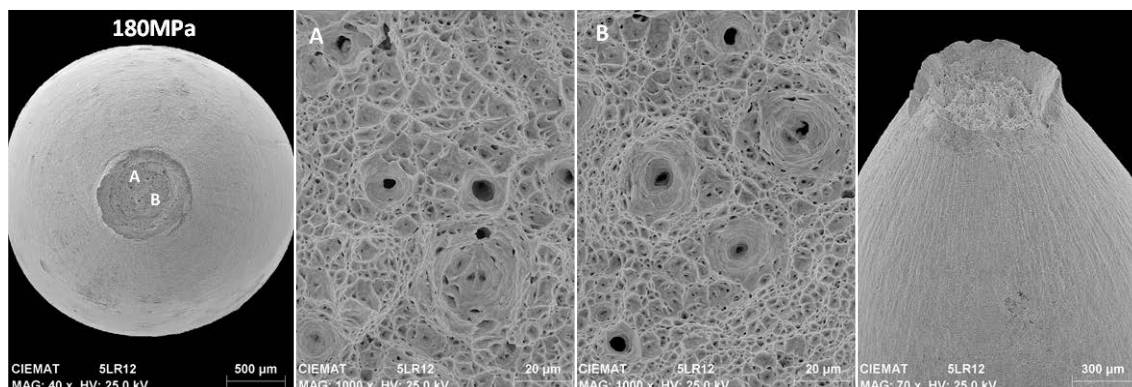


Figura 4-15. Fractografía realizada a una probeta M5 de acero T91-D a 180MPa y 600°C.

4.4.2 Acero T91-M

A continuación se presenta la Tabla 4-6 de los datos obtenidos en termofluencia así como sus curvas características del acero T91-M a 550 y 600°C en aire empleando para todos los ensayos probetas tipo M5.

Tabla 4-6. Resultados obtenidos a 550 y 600 °C en termofluencia para el acero T91-M empleando probetas M5.

T(°C)	Tensión (MPa)	t (h)	Velocidad de deformación secundaria (h^{-1})
600	300	10	6,97E-03

550	200	196	2,01E-04
		198	1,90E-04
		538	4,72E-05
		1215	2,81E-05
	160	2398	1,52E-05
	300	201	1,89E-04
		217	2,20E-04
	280	1205	3,31E-05
550	275	1574	1,58E-05
		824	4,45E-05
	250	2601	1,26E-05
	225	>4838 EN MARCHA	~1,54E-06
	200	> 6500 EN MARCHA	~3,55E-07

Número total de horas de ensayo:	> 22515
----------------------------------	---------

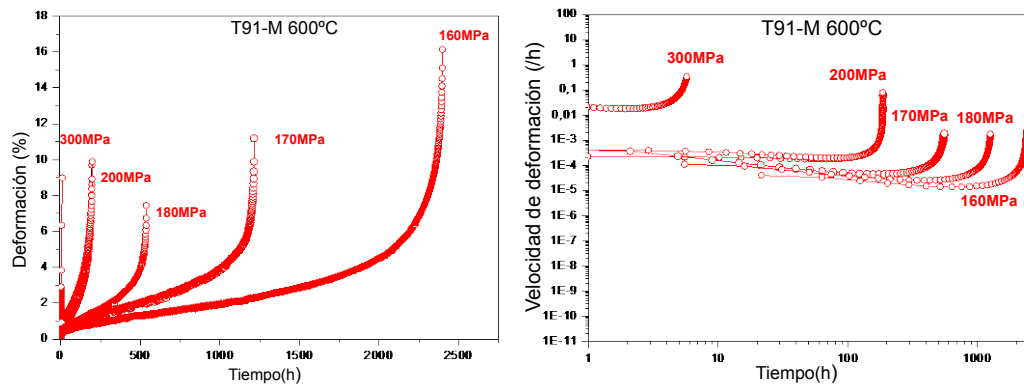


Figura 4-16. Curvas Deformación (%)–tiempo (h) y Velocidad de deformación (h⁻¹)–tiempo(h) a 600 °C para T91–M empleando probetas M5.

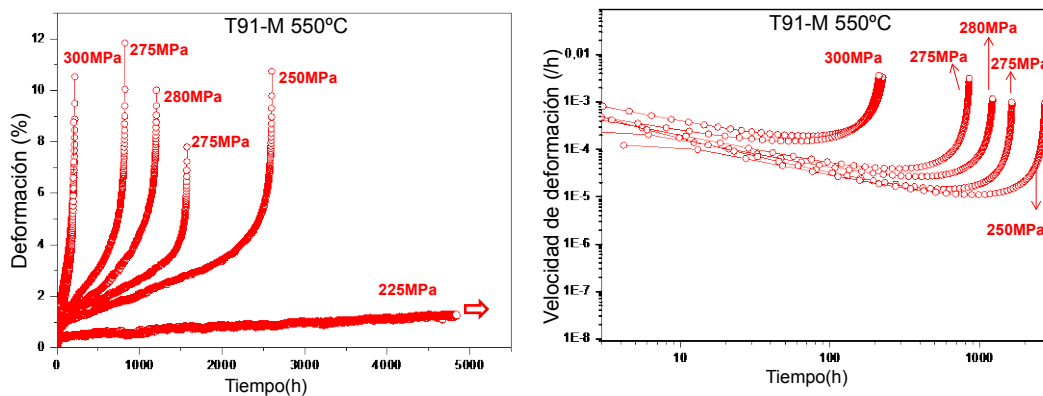


Figura 4-17. Curvas Deformación (%)–tiempo (h) y Velocidad de deformación (h⁻¹)–tiempo(h) a 550 °C para T91–M empleando probetas M5.

Una vez realizado el ensayo de termofluencia, se hizo a su vez un análisis fractográfico de todas las probetas, recogiendo a continuación un ejemplo relevante para cada temperatura de los resultados obtenidos (Figura 4-18 y Figura 4-19) y que se caracteriza, al igual que el acero T91-D, por una fractura dúctil, con la aparición de los característicos dimples.

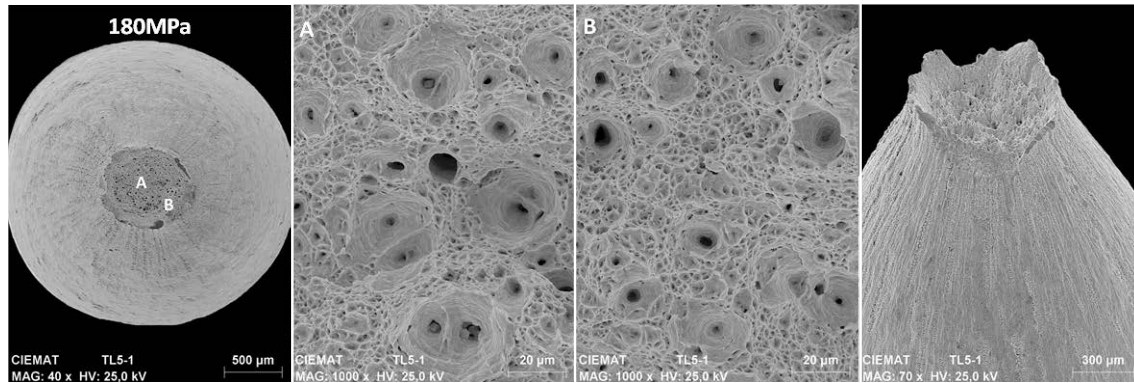


Figura 4-18. Fractografía realizada a una probeta M5 de acero T91-M a 180MPa y 600 °C.

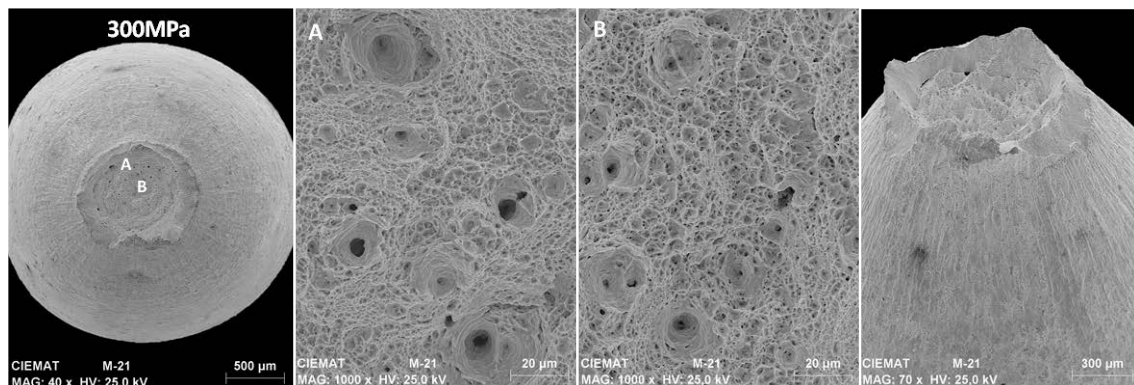


Figura 4-19. Fractografía realizada a una probeta M5 de acero T91-M a 300MPa y 550 °C.

4.4.3 Acero T91-ODS

La temperatura de estudio seleccionada para la caracterización en termofluencia del acero T91-ODS fue a 600 °C, empleando para ello probetas M5. También se realizaron varios ensayos a 500 °C, a tensiones más elevadas, con el fin de obtener un mayor número de datos del estudio del comportamiento de este material en termofluencia, así como para comparar con los aceros anteriormente estudiados.

Los resultados obtenidos para este acero en aire se muestran a continuación, así como las curvas representativas, presentando valores de tiempo de rotura muy superiores a los obtenidos por los aceros T91-D y T91-M.

Tabla 4-7. Resultados obtenidos a 600°C en termofluencia para el acero T91-ODS empleando probetas M5.

T(°C)	Tensión (MPa)	t (h)	Velocidad de deformación secundaria (h ⁻¹)
600	200	1014	1,45E-03
	180	1366	5,90E-04
	150	3191	1,61E-04
	135	1795	1,26E-05
500	320	3603	3,52E-06
	300	4312	8,97E-07

Número total de horas ensayo:	15281
-------------------------------	-------

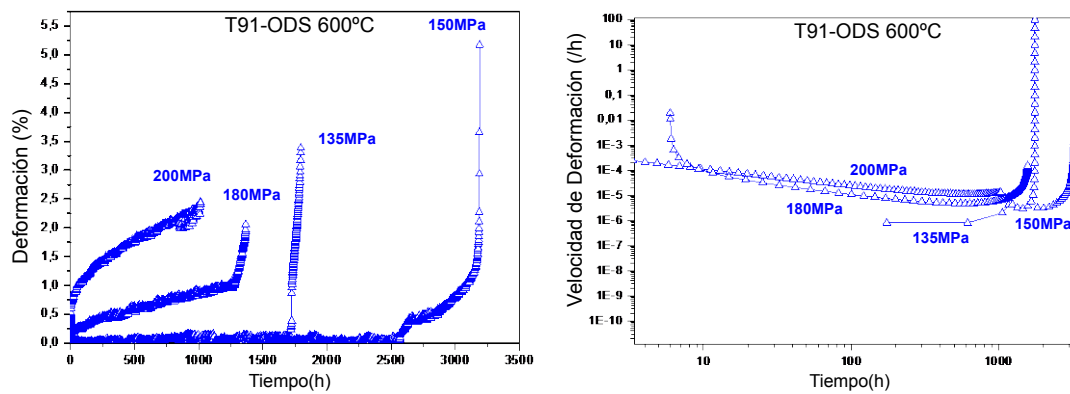


Figura 4-20. Curvas Deformación (%)–tiempo (h) y Velocidad de deformación (h⁻¹)–tiempo(h) a 600°C para el acero T91-ODS para ensayos realizados empleando probetas M5.

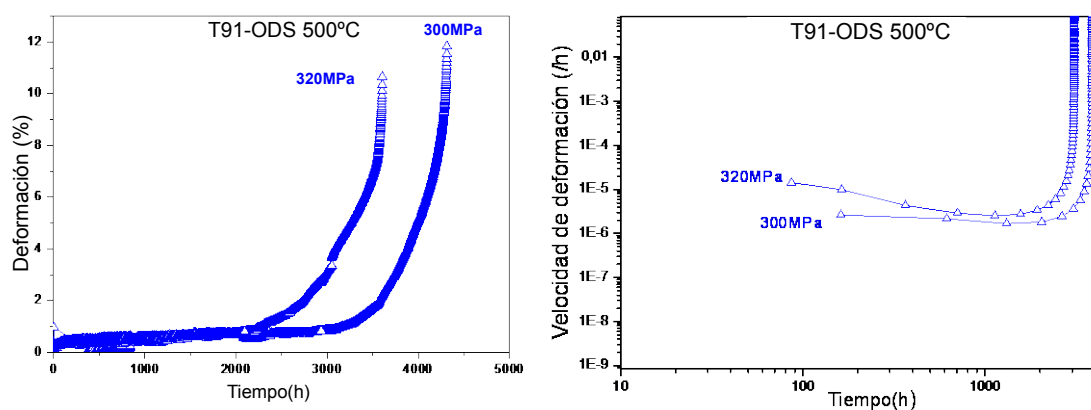


Figura 4-21. Curvas Deformación (%)–tiempo (h) y Velocidad de deformación (h⁻¹)–tiempo(h) a 500°C para el acero T91-ODS para ensayos realizados empleando probetas M5.

Tras la evaluación mecánica se realizó la caracterización fractográfica de las probetas. Se puede distinguir como difiere del comportamiento observado para los aceros T91-D y T91-M.

En este caso se puede observar dos dominios: una parte correspondiente a la fractura primaria de carácter frágil y otra que se correspondería a una fractura dúctil residual, a diferencia de la fractura dúctil detectada para los aceros F/M T91.

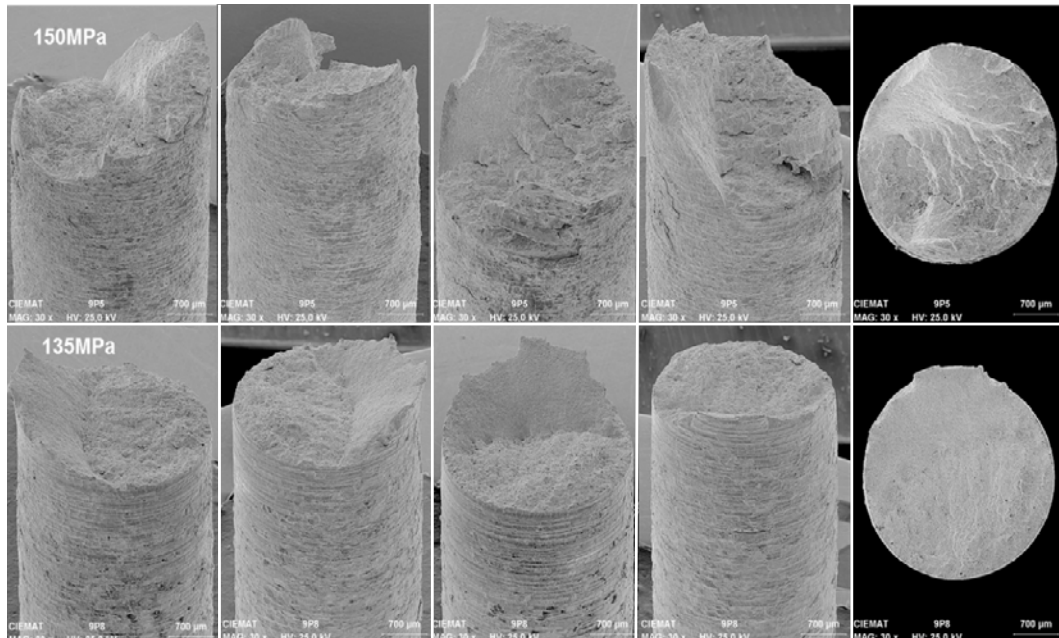


Figura 4-22. Fractografía representativa de las probetas M5 ensayadas en termofluencia para el acero T91-ODS a 600°C a 150MPa y 135MPa.

De igual modo, se realizó el análisis fractográfico para las probetas ensayadas a 500°C, observando el mismo comportamiento que el encontrado a 600°C, tal y como se puede observar en la Figura 4-23.

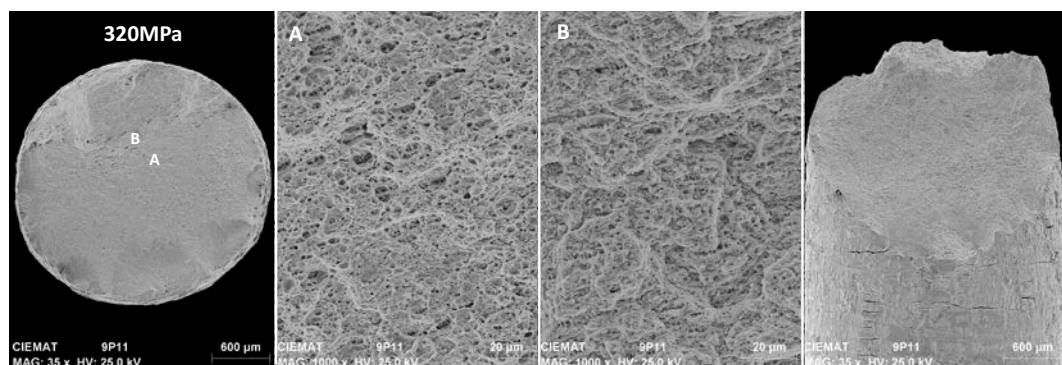


Figura 4-23. Fractografía representativa de las probetas M5 ensayadas en termofluencia para el acero T91-ODS a 500 °C a 320MPa.

4.5 Ensayos termofluencia en metal líquido

Los aceros T91-D y T91-M han sido ensayados en aire y en el eutéctico plomo bismuto en las mismas condiciones de carga y temperatura con el fin de estudiar el efecto del ambiente, siendo la matriz experimental de ensayo la presentada en la Tabla 4-8.

Tabla 4-8. Matriz experimental de ensayos en LBE y aire empleando probetas M5.

	Material	Medio	Geometría probeta	T(°C)	Carga(MPa)
Caracterización mecánica en termofluencia en LBE.	T91-D	LBE	M5	500	320-260
		Aire			
	T91-M	LBE			
		Aire			
Caracterización en condiciones estáticas	T91-D	LBE	placa	500	-

Tal y como se ha comentado a lo largo de la presente tesis, la importancia del control de la concentración de oxígeno en el LBE resulta un factor muy importante. Las limitaciones técnicas del dispositivo experimental empleado (*ver apartado 3. Materiales y métodos*) nos hace considerar los ensayos realizados como ensayos llevados a cabo en condiciones de atmósfera “no monitorizada”. Por tanto, las condiciones de operación estudiadas serán consideradas como las más restrictivas que podrían pasar en operación (sin control exacto del nivel de oxígeno), y teniendo en cuenta otros dos factores importantes como son el tiempo y temperatura, los cuales tienen una gran repercusión en el resultado final [2].

Además se decidió realizar de forma complementaria ensayos en condiciones estáticas con la misma concentración de oxígeno y para diferentes tiempos de exposición en el mismo dispositivo de control de termofluencia placas del acero T91-D sin someterlas por tanto a ninguna carga.

4.5.1 Acero T91-D

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para los ensayos de termofluencia en aire y en LBE para el acero T91-D así como los ensayos estáticos realizados en condiciones estáticas dentro del dispositivo experimental de termofluencia.

4.5.1.1 Ensayos de termofluencia en metal líquido

El acero T91-D ha sido ensayado a 500°C en aire y en LBE con una concentración de oxígeno disuelto en el plomo-bismuto de $\sim 10^{-7}\%$ peso.

La Tabla 4-9 presenta los resultados obtenidos en ambos medios en el que se puede apreciar una importante disminución del tiempo de rotura en LBE con respecto en el aire, así como un claro aumento de la velocidad de deformación secundaria, viéndose acelerada desde el principio del ensayo.

Tabla 4-9. Resultados obtenidos en termofluencia para el acero T91-D en LBE y aire a 500°C con una concentración teórica de oxígeno disuelto en LBE de aproximadamente $10^{-7}\%$ peso.

Tensión (MPa)	Medio	t (h)	Velocidad de deformación secundaria (h^{-1})
320	Aire	918	2,27E-06
		959	4,00E-06
	LBE	7	3,95E-03
		6*	--
		4	1,69E-02
310	Aire	888	2,01E-05
	LBE	479	2,60E-05
300	Aire	885	1,27E-05
		1927*	--
		1737	1,1E-05
	LBE	448	8,81E-05
		4	1,16E-02
		88	4,61E-04
290	Aire	2064	2,16E-06
	LBE	20	4,76E-04
280	Aire	2168	1,64E-06
	LBE	17	9,03E-04

(*): Error en el registro de los datos de deformación.

Número total de horas ensayo: 12619

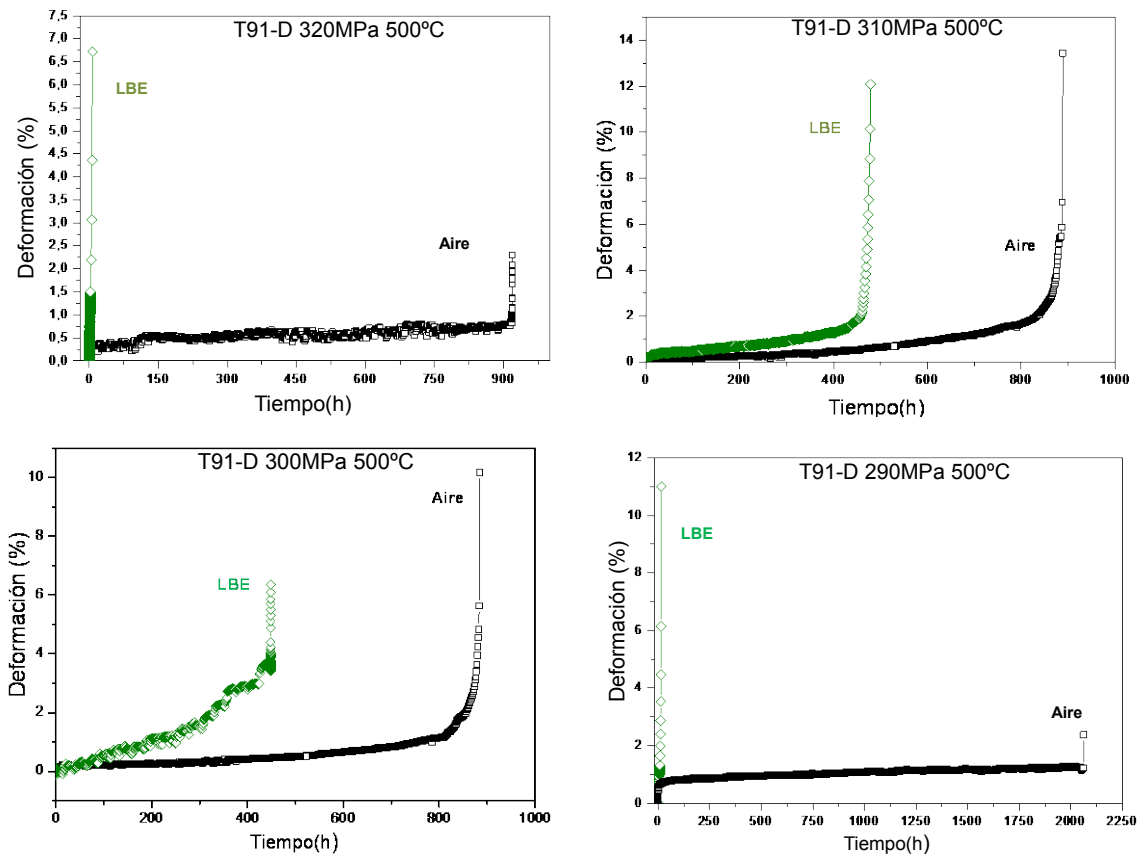


Figura 4-24. Curvas Deformación (%) - tiempo (h) a 500°C para el acero T91-D empleando probetas M5 en aire y en LBE.

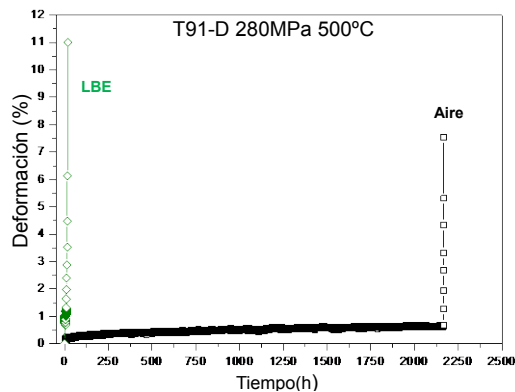


Figura 4-25. Curva Deformación (%) - tiempo (h) a 500°C para el acero T91-D empleando probetas M5 en aire y en LBE a 280MPa.

Tras el ensayo mecánico, se realizó la fractografía de todas las probetas ensayadas. La Figura 4-26 muestra los resultados más relevantes. Para poder analizar la fractografía de las probetas ensayadas en plomo-bismuto, fue necesario realizarles una limpieza previa con el fin de eliminar

los restos de LBE (el tipo de limpieza se detalla en el apartado 3. Materiales y Métodos). El estudio de las mismas revela que en ambos medios se presenta de nuevo una fractura dúctil, cuyo análisis en profundidad se discutirá en el apartado 5. *Discusión*.

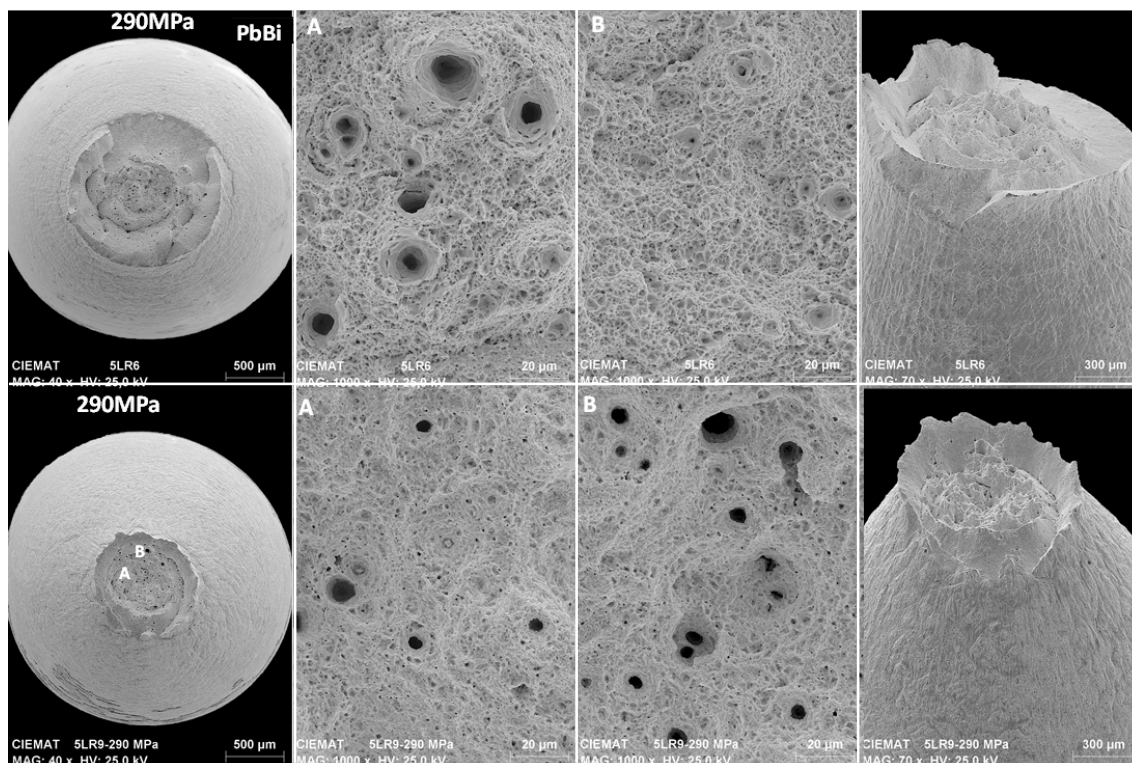


Figura 4-26. Fractografía representativa de las probetas ensayadas en termofluencia para el acero T91 a 500°C en aire y en LBE a 290MPa empleando probetas M5.

4.5.1.2 Ensayos estáticos en metal líquido

También se realizaron ensayos en condiciones estáticas en el dispositivo de ensayo de fluencia térmica con 4 placas del acero T91-D en LBE a 500°C y a diferentes tiempos de exposición empleando de nuevo una concentración de oxígeno teórico disuelto en el plomo-bismuto de $\sim 10^{-7}$ % peso, con el fin de comparar los resultados con la bibliografía existente.

La Figura 4-27 muestra el aspecto general de las probetas del acero T91 después de 24, 100, 400 y 900 horas sumergidas en eutéctico plomo-bismuto a 500°C con una concentración de oxígeno teórico disuelto en el plomo-bismuto de $\sim 10^{-7}$ % peso.

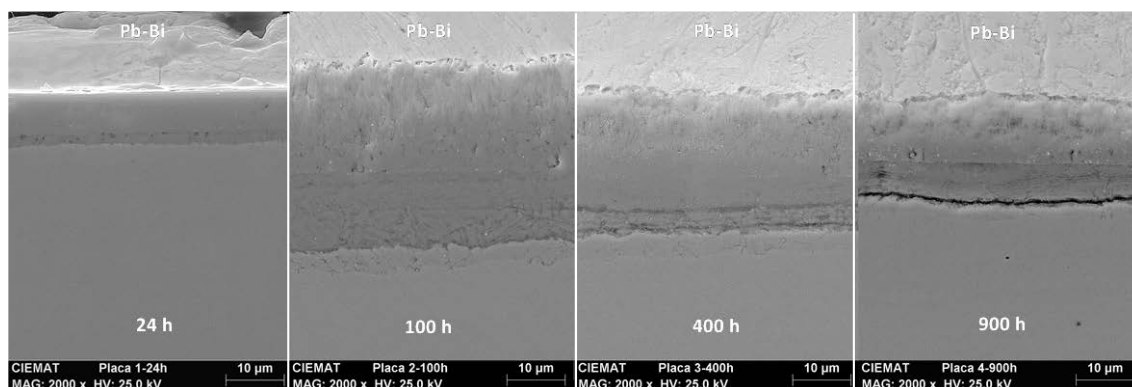


Figura 4-27. Imágenes representativas de SEM de las capas de óxido obtenidas para los ensayos en condiciones estáticas para las placas de T91 en LBE con una concentración de oxígeno disuelto teórico de $\sim 10^{-7}\%$ peso para 24, 100, 400 y 900 horas de exposición en las cápsulas de termofluencia.

Se puede observar cómo se detecta un rápido crecimiento de la capa de óxido a tan solo 24 horas y que evoluciona hasta 100 horas registrándose ahí el tamaño mayor total de la capa. Posteriormente, a 400 horas y 900 horas se ve como el espesor de la capa externa disminuye, registrándose un tamaño total menor de las mismas en comparación con la registrada a 24 y 100 horas, llegando incluso en esta última a detectarse un desprendimiento de la capa de la superficie del acero.

Con el fin de caracterizar de forma completa las capas de óxido observadas para cada tiempo de exposición, se realizaron dos análisis a través del SEM: el estudio de la distribución de elementos a través del mapping, así como el análisis EDX.

Los valores de las tablas que se encuentran bajo cada imagen, corresponden a análisis puntuales de EDX que se han llevado a cabo sobre las distintas zonas de las películas formas de óxido hasta el último punto denominado MB que correspondería al material base y que se incorpora, a modo de comparación, con respecto a los valores obtenidos por las diferentes películas.

A continuación se presentan los resultados más representativos obtenidos en este análisis.

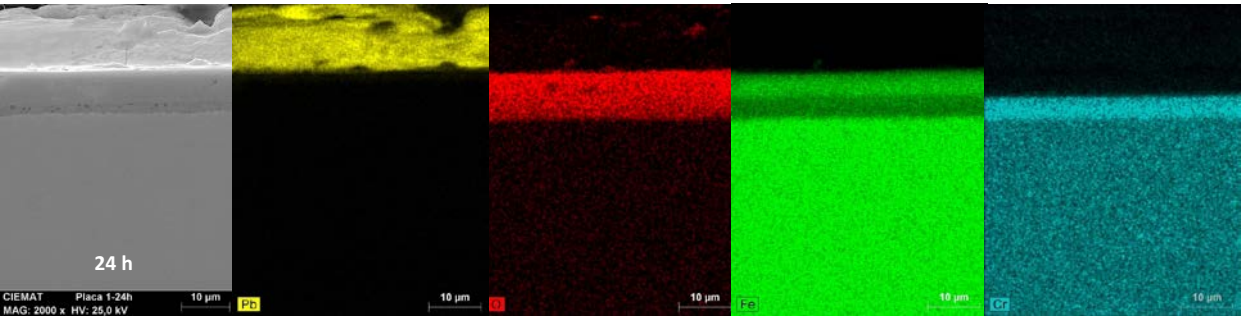


Figura 4-28. Mapping realizado para la placa T91 ensayada durante 24 horas en LBE con una concentración de oxígeno disuelto teórico de $\sim 10^{-7}\%$ peso a 500°C.

Tabla 4-10. EDX realizado para la placa T91 ensayada durante 24 horas en LBE con una concentración de oxígeno disuelto teórico de $\sim 10^{-7}\%$ peso a 500°C.

	Atom. % (norm.)	O	Fe	Pb	Bi	Cr
	Placa 1-A	68.56	30.36	0.58	0.11	0.39
	Placa 1-B	59.87	36.36	0.00	0.00	3.53
	Placa 1-C	57.51	34.06	0.00	0.00	7.75
	Placa1-D	34.86	57.22	0.00	0.00	7.33
	Placa 1-MB	0.00	90.43	0.00	0.00	8.83

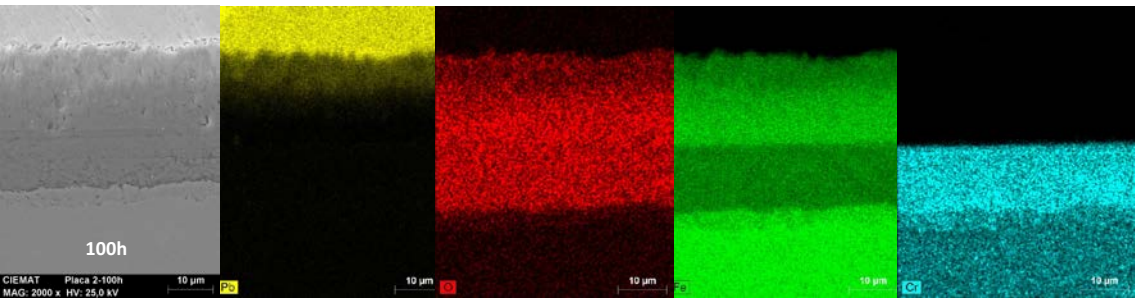
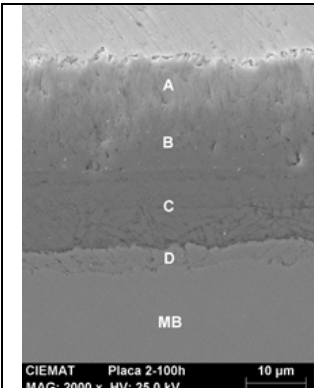


Figura 4-29. Mapping realizado para la placa T91 ensayada durante 100 horas en LBE con una concentración de oxígeno disuelto teórico de $\sim 10^{-7}\%$ peso a 500°C.

Tabla 4.11. EDX realizado para la placa T91 ensayada durante 100 horas en LBE con una concentración de oxígeno disuelto teórico de $\sim 10^{-7}\%$ peso a 500°C.

	Atom. % (norm.)	O	Fe	Pb	Bi	Cr
	Placa 2-A	59.24	37.31	2.77	0.51	0.16
	Placa 2-B	57.40	42.18	0.00	0.00	0,42
	Placa 2-C	54.00	36.76	0.00	0.00	8.54
	Placa 2-D	25.59	64.78	0.00	0.00	8.93
	Placa 2-MB	0.00	91.45	0.00	0.00	7.96

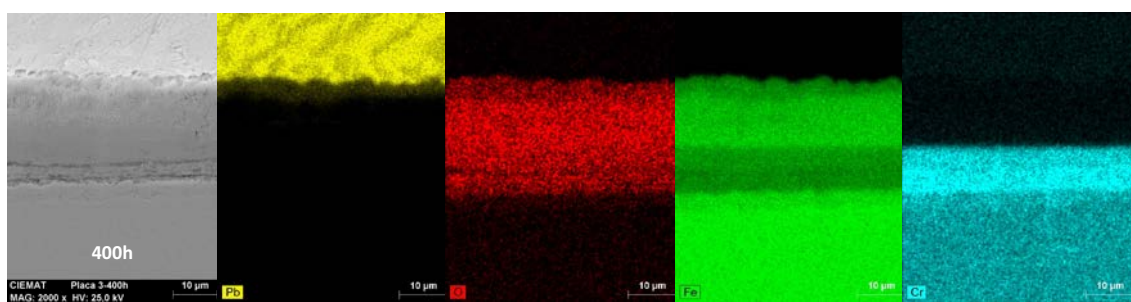
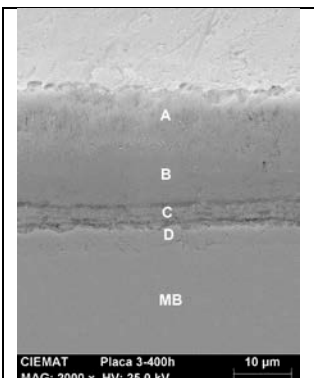


Figura 4-30. Mapping realizado para la placa T91 ensayada durante 400 horas en LBE con una concentración de oxígeno disuelto teórico de $\sim 10^{-7}\%$ peso a 500°C.

Tabla 4-12. EDX realizado para la placa T91 ensayada durante 400 horas en LBE con una concentración de oxígeno disuelto teórico de $\sim 10^{-7}\%$ peso a 500°C.

	Atom. % (norm.)	O	Fe	Pb	Bi	Cr
	Placa 3-A	58.75	39.73	1.09	0.19	0.24
	Placa 3-B	52.98	45.05	0.00	0.00	1.97
	Placa 3-C	51.68	37.40	0.00	0.00	10.03
	Placa 3-D	19.92	70.91	0.00	0.00	8.41
	Placa 3-MB	0.00	91.25	0.00	0.00	8.09

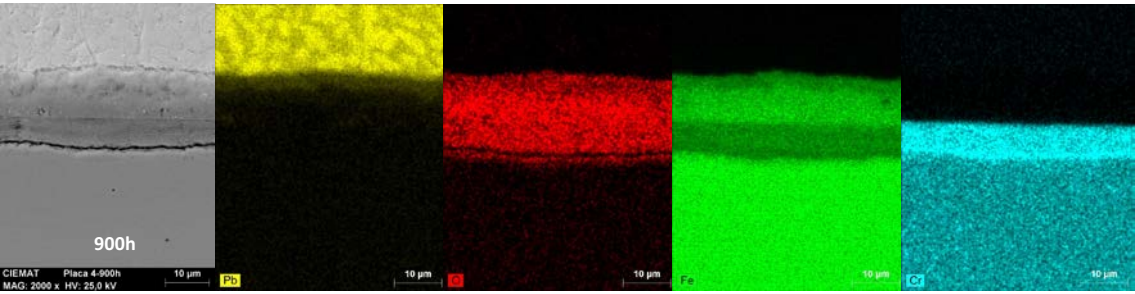


Figura 4-31. Mapping realizado para la placa T91 ensayada durante 900 horas en LBE con una concentración de oxígeno disuelto teórico de $\sim 10^{-7}\%$ peso a 500 °C.

Tabla 4-13. EDX realizado para la placa T91 ensayada durante 900 horas en LBE con una concentración de oxígeno disuelto teórico de $\sim 10^{-7}\%$ peso a 500 °C.

	Atom. % (norm.)	O	Fe	Pb	Bi	Cr
	Placa 4-A	61.13	34.85	3.30	0.72	0.00
	Placa 4-B	57.58	41.95	0.00	0.00	0.35
	Placa 4-C	54.58	36.50	0.00	0.00	8.20
	Placa 4-D	27.40	63.26	0.00	0.00	8.62
	Placa 4-MB	0.00	90.65	0.00	0.00	8.59

El estudio de las capas de óxido muestra de forma clara una estructura de doble capa, incluso fácilmente distinguible tras 24 horas. La capa externa se encuentra compuesta principalmente por hierro (con restos de LBE) y la segunda capa (interna) por hierro y cromo, normalmente conocidas como tipo espinela, y que a partir de ahora denominaremos así. También se aprecia ligeramente a través del Mapping y que fue confirmado con el perfil obtenido por el Auger, una tercera zona debajo de la capa interna, denominada como zona de difusión de oxígeno [3].

En la Tabla 4-14 se recogen los valores de las capas de óxido obtenidas para cada tiempo estudiado. Cabe destacar como a lo largo de la Tesis, se han mostrado las imágenes más representativas obtenidas a través del análisis completo de cada una de las placas, ensayadas en condiciones estáticas, para el mismo dispositivo empleado en termofluencia y reflejando por tanto, el comportamiento general del material ante las condiciones ensayadas.

Tabla 4-14. Espesor de la capa de óxido para cada uno de los ensayos realizados con placas de T91 en LBE con una concentración de oxígeno disuelto teórico de $\sim 10^{-7}\%$ peso a 500°C .

Placas	t (h)	Espesor capa externa (μm)	Espesor capa interna (μm)	Zona de difusión de oxígeno (μm)	Espesor total (μm)
T91-D	24	7	2	1	10
	100	25	5	4	34
	400	20	4	4	28
	900	15	4	4	23

Y la Figura 4-32 representa el espesor total de la capa de óxido frente el tiempo de exposición.

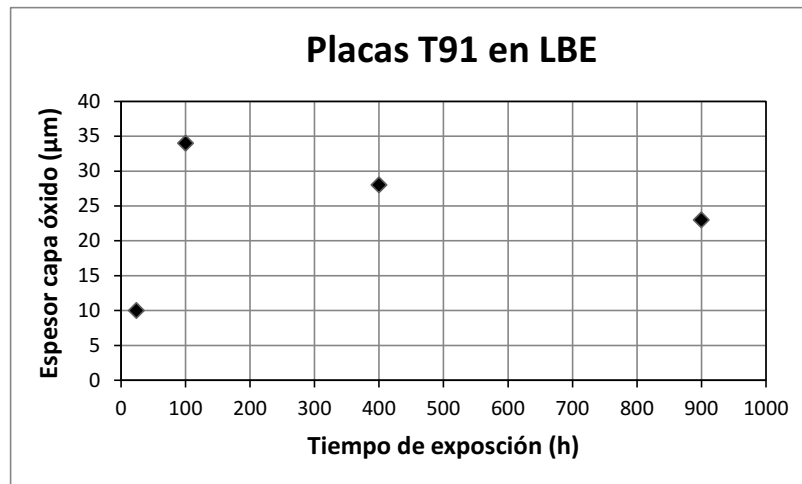


Figura 4-32. Representación del espesor total de la capa de óxido frente al tiempo de exposición realizado en LBE para placas de acero T91.

Mediante el análisis Auger de la superficie de estas placas, se pudo de nuevo observar el elevado tamaño de las capas de óxido obtenido, distinguiéndose perfectamente la doble capa detectada en ambas placas así como la zona de difusión de oxígeno, deteniendo el análisis una vez distinguida dicha estructura debido al elevado espesor. La Figura 4-33 muestra un ejemplo representativo del análisis realizado en las placas.

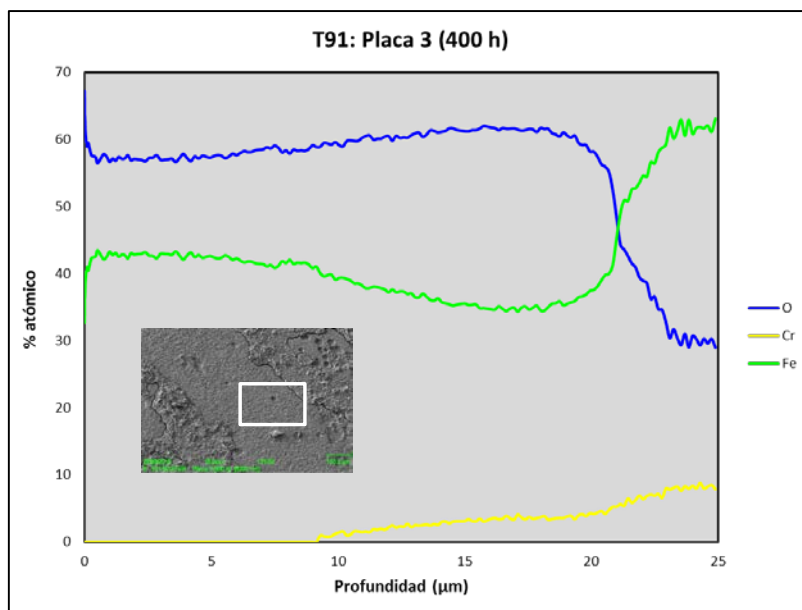


Figura 4-33. Perfil de concentración en profundidad Auger de la superficie de la placa T91 ensayada durante 400 horas en LBE con una concentración de oxígeno disuelto teórico de $\sim 10^{-7}\%$ peso a 500°C .

4.5.2 Acero T91-M

Se han realizado ensayos de termofluencia del acero T91-M en condiciones de carga entre 300-260MPa a 500°C en aire y en LBE con una concentración de oxígeno disuelto en el eutéctico plomo-bismuto de $\sim 10^{-7}\%$ peso empleando probetas tipo M5.

Los resultados obtenidos para este acero se muestran en la Tabla 4-15, donde al igual que en el acero T91-D, se observa una drástica reducción del tiempo de rotura en LBE con respecto al aire

Tabla 4-15. Resultados obtenidos en termofluencia para el acero T91-M en LBE y aire a 500°C , empleando probetas M5 y con una concentración teórica de oxígeno disuelto en LBE de aproximadamente $10^{-7}\%$ peso.

Tensión (MPa)	Medio	t (h)	Velocidad de deformación secundaria (h^{-1})
300	Aire	1535	7,64E-06
	LBE	11	1,31E-04
280	Aire	21*	--
	LBE	86	4,43E-04
260	Aire	>3000 EN MARCHA	3,91E-06
	LBE	988	1,54E-05

(*): Error en la rosca de la probeta.

Número total de horas ensayo:

>5555

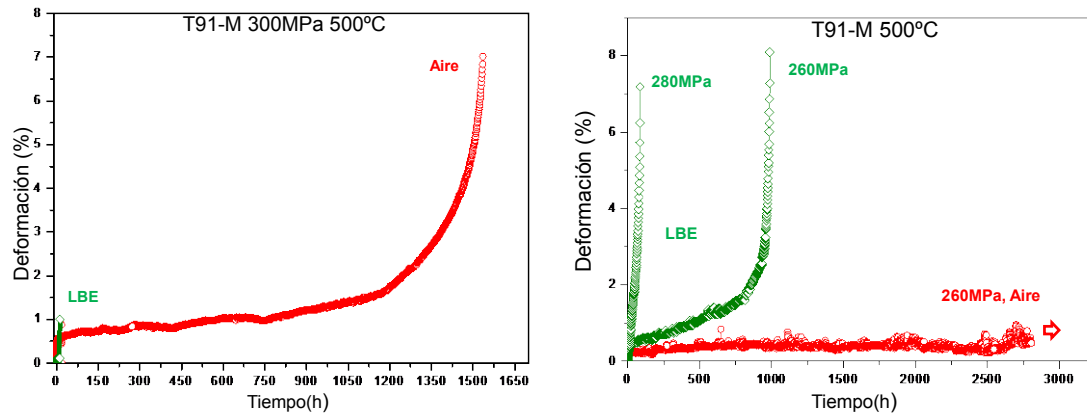


Figura 4-34. Curvas Deformación (%) - tiempo (h) a 500°C para el acero T91-M en aire y en LBE para ensayos realizados con probetas M5.

Tras el ensayo mecánico, se realizó la fractografía de todas las probetas ensayada. La Figura 4-35 muestra los resultados más relevantes. Para poder analizar la fractografía de las probetas ensayas en plomo-bismuto fue necesario realizarles una limpieza previa con el fin de eliminar los restos de LBE (se detalla en el apartado 3. Materiales y Métodos).

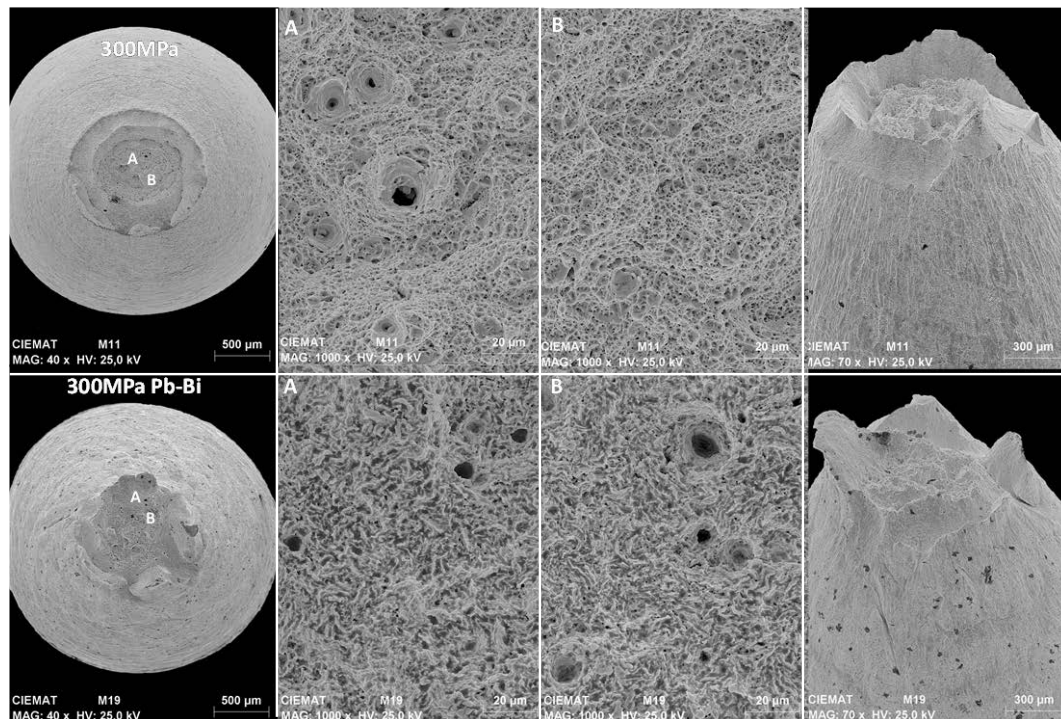


Figura 4-35. Fractografía representativa de las probetas M5 ensayadas en termofluencia para el acero T91-M a 500°C en aire y en LBE a 300MPa.

BIBLIOGRAFÍA

1. Heinzl, A. et.al. "Production and characterization of a 9CrMoVNb ODS steel" GETMAT Project, Deliverable D1.3 Grant Agreement N°: FP7-212175 (2013).
2. Martín, F. J. "Corrosión de materiales estructurales en el eutéctico plomo-bismuto bajo condiciones estáticas y dinámicas" Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2005).
3. Muller, G. et.al. "Behavior of steels in flowing liquid PbBi eutectic alloy at 420-600 degrees C after 4000-7200 h", Journal of Nuclear Materials, Vol. 335 (2), pp. 163-168 (2004).

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN

5. DISCUSIÓN

A continuación se procede a la discusión de los resultados obtenidos en la caracterización mecánica en termofluencia de aceros F/M candidatos a IV Gen mediante el uso de probetas sub-dimensionadas.

5.1 Estudio del efecto de tamaño de probeta

La bibliografía existente acerca de la caracterización mecánica en termofluencia de aceros F/M mediante el uso de probetas sub-dimensionadas que guardan las dimensiones y proporciones incluidas en las normas estándar no explica de forma clara y unánime el efecto de tamaño en los resultados obtenidos.

En la Figura 5-1 se puede observar las probetas de menor tamaño obtienen tiempos de rotura inferiores a los obtenidos por las probetas estándar en las mismas condiciones. A elevadas cargas, las diferencias encontradas entre las probetas M5, M8 y M12 podrían ser consideradas dentro de la dispersión de resultados al obtener datos de un orden muy parecido, aun encontrando esta misma tendencia. En cambio, a medida que se disminuye la carga se observa de forma más evidente esta reducción en el tiempo de rotura.

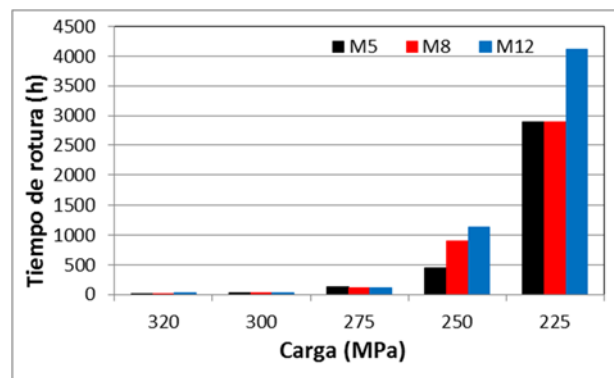


Figura 5-1. Representación tiempo de rotura (h) frente a la carga para el acero T91-D a 550 °C.

Este hecho puede revelar como las probetas de menor tamaño entrarían mucho antes en el intervalo de inestabilidad plástica que se sufre en el régimen terciario de termofluencia, poniéndose de manifiesto antes los fenómenos de acumulación de daño en la probeta (estricción, formación, crecimiento y coalescencia de microcavidades, etc.), acelerándose así

los valores de velocidad de deformación y obteniendo al final valores inferiores de tiempo de rotura, con respecto a los registrados por las probetas estándar.

También las curvas características de termofluencia (de la Figura 4-7 a la Figura 4-12) obtenidas para las probetas sub-dimensionadas con respecto a las curvas de la probeta estándar pueden indicar este efecto. Mientras que en las estándar son fácilmente distinguibles las tres regiones de termofluencia (primaria, secundaria y terciaria), en las probetas sub-dimensionadas parece que el paso de la región primaria a la terciaria es mucho más rápido, pasando por un leve estado transitorio, que correspondería al régimen secundario que permite calcular una velocidad de deformación mínima.

El proceso de estricción se ve directamente afectado por la distribución de tensiones como resultado de la aplicación uniaxial de carga [1]. Dicha distribución, influenciada por el tamaño de la probeta, produciría un cambio en la localización de las mismas (Figura 5-2): para un menor diámetro la concentración de tensiones se situaría en la parte exterior de la probeta mientras que para mayores secciones en el interior.

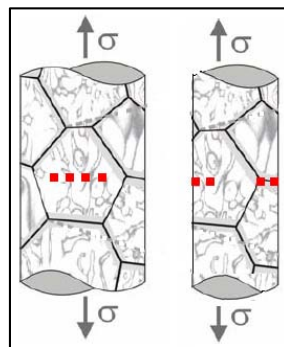


Figura 5-2. Distribución esquemática de tensiones: Probeta estándar con concentración de tensiones en el interior y probeta sub-dimensionada con concentración de tensiones en el exterior d el a misma.

La consecuencia directa de esta diferente distribución de tensiones se reflejaría, por tanto, en la fase final y posiblemente acelerando la rotura para probetas de menor tamaño, al favorecerse el proceso de estricción [1-6].

Segle en [7] presenta un estudio del efecto de tamaño de probeta mediante el análisis de la distribución de tensiones empleado elementos finitos bajo condiciones de termofluencia. Las diferencias observadas permiten señalar una mejora de la respuesta en termofluencia dependiendo de la distribución o concentración de las tensiones que se pueden focalizar de

forma diferente dependiendo del volumen de material estudiado y que pueden afectar al tiempo de rotura final obtenido. En el trabajo se propone un modelo que relaciona el tiempo de rotura de forma inversamente proporcional a la tensión máxima principal y tensión máxima de Von Mises. Dicho modelo predice tiempos de rotura mayores para las probetas de mayor diámetro debido al elevado valor de la tensión máxima principal de las probetas de menor tamaño. Además, los datos experimentales realizados con probetas soldadas del acero 1Cr0.5Mo muestran esta misma tendencia, así como la aparición inicial de daño de forma exterior en lugar de interior según se disminuye el tamaño de las probetas.

Resultados previos de la División de Materiales estructurales del CIEMAT [2] registra la influencia del tamaño de probeta en los resultados de termofluencia para un acero de rotor de turbina 1Cr-1Mo-0.5V empleando probetas M5, M8 y M12. Las probetas de menor tamaño presentan tiempos de rotura menores, obteniendo siempre valores conservativos capaces de caracterizar correctamente el comportamiento del material en termofluencia. El uso de probetas de menor tamaño también pudo reflejar al igual que las probetas estándar, heterogeneidades dentro del propio material, posteriormente corroborado por un análisis microestructural y que fue detectado por un diferente comportamiento ante los ensayos de termofluencia.

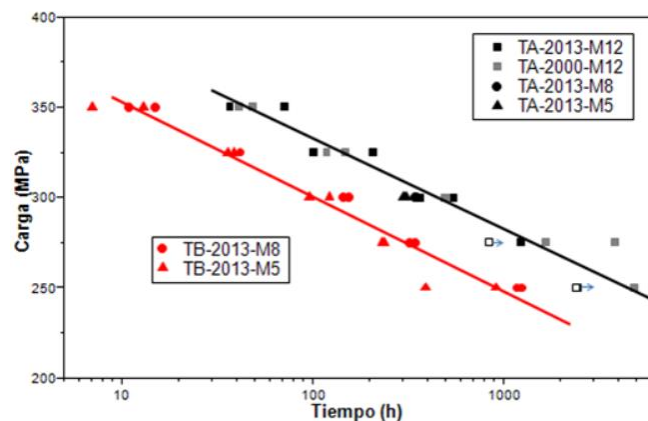


Figura 5-3. Tensión (MPa) - Tiempo de rotura (h) para el acero de rotor de turbina 1Cr-1Mo-0.5V para los datos obtenidos y analizados en los ensayos de termofluencia para probetas M12, M8 y M5 [2].

Por otro lado, Olbrich en [8] presenta el efecto de tamaño de probeta en las propiedades en termofluencia para el acero P91 empleando como probeta sub-dimensionada una probeta con una longitud de la sección reducida de 17,5mm y 3mm de diámetro, muy similar a la empleada en esta tesis (18mm y 3mm de diámetro). El rango de temperatura seleccionada en este caso va desde los 650-700 °C, no encontrando una clara tendencia acerca del efecto de tamaño.

Mientras que a 650 °C recoge valores de tiempo de rotura mayores que las obtenidas con probetas estándar, a 675 °C las probetas sub-dimensionadas muestran valores de tiempo de rotura menores respecto a las estándar. Finalmente a 700 °C no registra ningún efecto. Cabe destacar, como en la mayoría de los casos que presenta no llega a obtener tiempos de rotura superiores a 50 horas, siendo tiempos de rotura en termofluencia muy bajos, y cuyo fenómeno podría no revelarse de forma clara al poder ser incluido dentro de los valores de dispersión de los propios resultados.

Cui en [9] y Lim en [10] hacen bastante hincapié en la diferenciación de ensayos a tiempos muy cortos y tiempos medios y/o largos en los resultados obtenidos, ya que en los tiempos muy cortos, puede ser que solo se detecte directamente el fenómeno de estricción. Para estudiar el fenómeno de termofluencia en aceros F/M y austeníticos, emplean modelos que se centran en el estudio del régimen terciario, con el fin de analizar la aceleración o no de los procesos de estricción y acumulación de daño hasta producirse la rotura total de la probeta, analizando en ensayos el daño que se produce en las mismas.

Las relaciones que establece *Bertella-Oliver* entre la elongación y el área de estudio del material (Ecuación 5.1) y que se encuentran incluidas en [1,11-12] muestran que a pesar que el volumen de material de probeta ensayado no es relevante durante el periodo de deformación uniforme, sí que lo es cuando comienza la inestabilidad plástica y formación del cuello de botella (fenómeno de estricción) que llevará a la ruptura de la misma.

Dicho fenómeno establece que tardará más en aparecer y desarrollarse cuanto mayor cantidad de material tenga disponible la probeta y por lo tanto se reflejará en una tendencia a la elongación total mayor en muestras que cuenten con menor volumen de material, y por tanto influiría directamente en el tiempo final de rotura obtenido.

Este efecto lo recoge Krompholz para un acero de vasija en [13], donde para ensayos de termofluencia entre los 700-900 °C, registra valores de elongación superiores en probetas de menor tamaño respecto a las estándar. Su estudio hace hincapié en la existencia de un efecto directo del tamaño de probeta en los resultados de termofluencia, el cual determina que puede ser más o menos pronunciado, en función de si nos encontramos a bajas o elevadas tensiones. Para bajas tensiones, donde se obtienen tiempos de rotura superiores, indica como este efecto se observa de forma clara con probetas sub-dimensionadas, de acuerdo con los resultados obtenidos en la presente tesis.

La Figura 5-4 refleja como el porcentaje de elongación obtenido por las probetas subdimensionadas es mayor que el obtenido por las probetas estándar. Tal y como reflejan tanto las curvas características obtenidas, como los tiempos finales de rotura, las probetas subdimensionadas entran antes en el régimen terciario, viéndose, por tanto, afectadas antes por el fenómeno de la estricción registrándose por tanto mayores valores de elongación y tiempos de rotura menores.

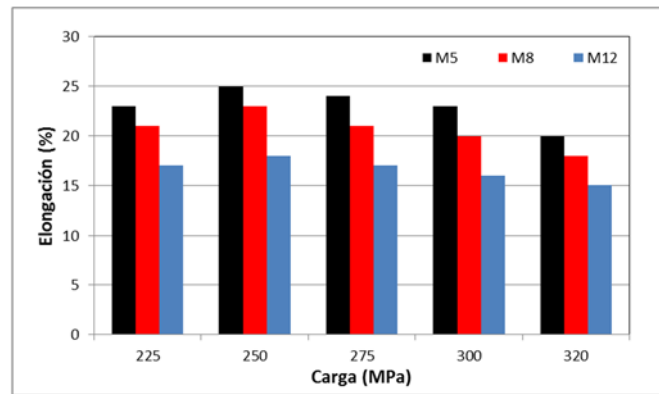


Figura 5-4. Diagrama de Porcentaje de elongación (%) frente a carga (MPa) para las tres geometría de probeta estudiada: M5, M8 y M12 a 550 °C.

La expresión más aplicada de Bertella-Olivier se recoge en la siguiente expresión [1]:

$$e = e_0(k)^{-a} = e_0 \left(\frac{L}{\sqrt{A}} \right)^{-a} \quad \text{Ec. 5.1}$$

Donde e_0 : es la constante de elongación del material empleado, L: longitud de referencia, A: sección transversal de la probeta, a: constante del material (Figura 5-2).

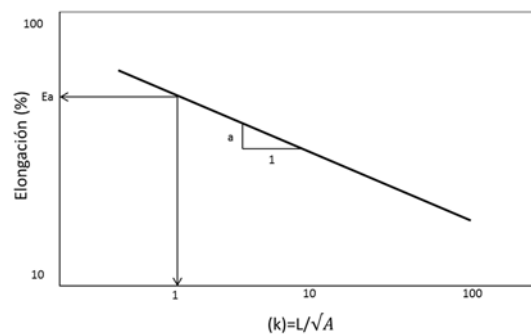


Figura 5-5. Expresión esquemática de la relación de Bertella-Olivier.

Los valores calculados para la constante a en cada condición de carga aplicada en los ensayos realizados para el acero T91-D a 550 °C, representado los porcentajes de elongación frente la relación proporcional K , se encuentran en torno al valor 0,4 (Tabla 5-1).

Tabla 5-1. Valores de la constante a obtenidos para el acero T91-D en las condiciones de termofluencia ensayadas.

Carga (MPa)	320	300	275	250	225
a	0,392	0,462	0,435	0,625	0,507

Dicho valor es similar al que se emplea normalmente para los aceros Fe-Cr cuando se encuentran sometidos a cargas entre 275-585MPa, aunque se aconseja ser calculado para cargas inferiores y/o superiores [1,11].

Los valores teóricos obtenidos de la relación proporcional que acompaña a e_0 para los ensayos realizados se presentan en la Tabla 5-2, empleando los valores de a obtenidos específicamente para carga. En ellos se pueden observar como los valores de la probeta M5 siempre son ligeramente superiores a los valores de M12, y que concuerdan, por tanto, con los resultados de elongación medidos experimentalmente (Figura 5-3) en los que se observa una mayor elongación de la probeta M5 con respecto a la probeta estándar.

Tabla 5-2. Valores de la relación K^a obtenidos para el acero T91-D en las condiciones de termofluencia ensayadas.

Carga (MPa)	$\left(\frac{L}{\sqrt{A}}\right)^{-a}$		
	M5	M8	M12
225	0,379	0,416	0,371
250	0,303	0,339	0,295
275	0,435	0,471	0,428
300	0,413	0,450	0,406
320	0,473	0,508	0,465

En cambio, para la probeta M8, parece que sus valores indicarían una mayor elongación, incluso superior a la de menor tamaño M5, cuando experimentalmente se ha detectado que sus valores de elongación se encuentran intermedios entre los obtenidos por M5 y M12.

Este resultado se puede encontrar directamente relacionado con el análisis realizado en el capítulo 3. *Materiales y métodos*, acerca de la recopilación de las normas y los valores mínimos y relaciones proporcionales que se aconsejan emplear (Tabla 3-4). En este caso, M8 se encuentra dentro de los límites de aceptación de relación K , no cumpliendo en ocasiones las

relaciones entre L_0 , L_{r0} y D_0 descritas en alguna de las normas consultadas. Este hecho, podría influir en la correcta interpretación de los resultados experimentalmente medidos con respecto a los teóricos esperados, debido a una no correcta selección de los valores de L_0 , L_{r0} y D_0 .

Por tanto, a nivel experimental, se ha registrado como los valores de elongación obtenidos por las probetas sub-dimensionadas han sido mayores que los registrados por la probeta estándar ante las mismas condiciones de operación, por lo que la variación de sección influye directamente en la diferente distribución de tensiones, siendo en mayor o menor grado favorecido el fenómeno de estricción.

El análisis fractográfico de las probetas ensayadas muestra para todos los tamaños una fractura dúctil, que revela una mayor acumulación de daño (longitud, profundidad y distribución de las microgrietas) en la zona de estricción de las probetas sub-dimensionadas con respecto a la estándar (Figura 5-6), pudiendo ser consecuencia directa de esta mayor concentración de tensiones exterior para las probetas de menor tamaño, favoreciéndose antes el proceso de estricción, que lleva a registrar finalmente tiempos de rotura inferiores.

A pesar de esa mayor acumulación de daño en la zona de estricción para las probetas sub-dimensionadas, cabe destacar como la información fractográfica que nos aportan en ambas geometrías es la misma. Una fractura dúctil (*ver fractografía en apartado 4. Resultados*) favorecida por el crecimiento y coalescencia de microcavidades y que da lugar a la aparición de los característicos huecos o dimples y que se encuentra de acuerdo con la bibliografía consultada para los aceros T91 en las condiciones de temperatura y tensiones estudiadas [8,14-19].

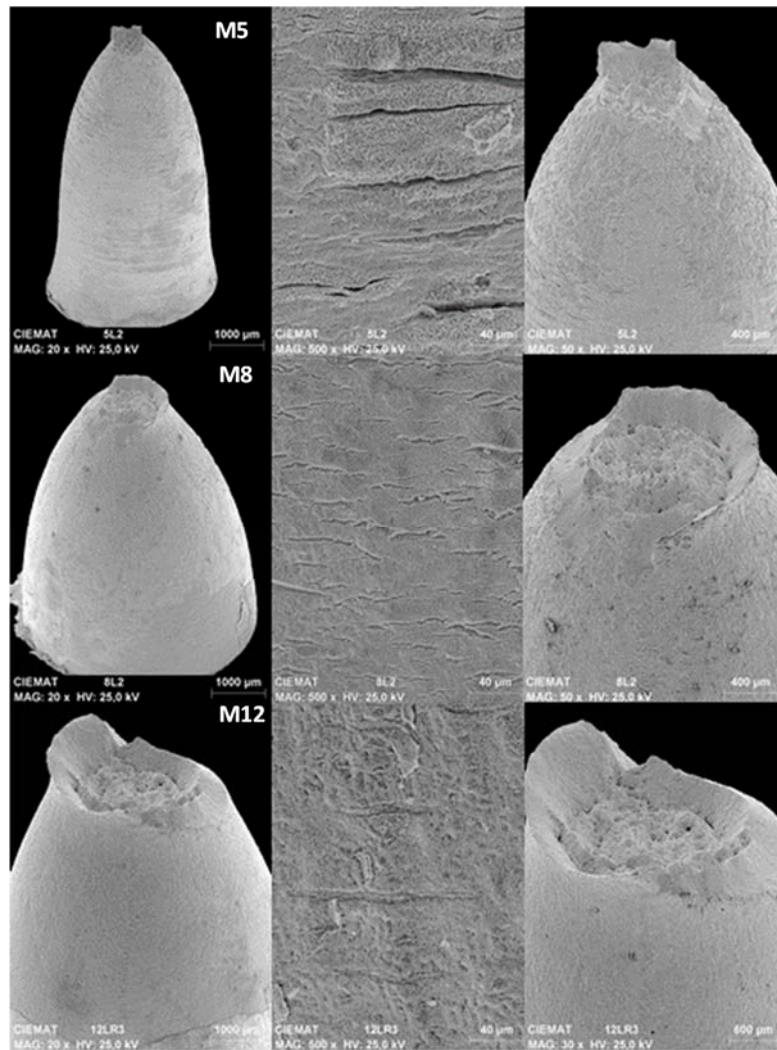


Figura 5-6. Fractografía y detalle realizado para probetas de T91 ensayadas en termofluencia a 225MPa a 550 °C.

Diversos estudios de fractografía para ensayos de termofluencia como: Shrestha para un acero T91 en [14], Das para aceros austeníticos en [20] y Srivasta para un acero base Níquel en [21], relacionan el tamaño de dimple observable en la fractografía con la ductilidad del material. Así pues, un tamaño de dimple mayor está asociado a una menor ductilidad, mientras que tamaños menores de dimples implicarán una mayor ductilidad del mismo. Esta diferencia en las fractografías podría así correlacionarse con las propiedades en termofluencia recogidas con respecto al tiempo de rotura registrado. Por ejemplo, Shrestha [14] describe como los menores tiempos de rotura obtenidos para el acero T91 van asociados a una fractografía que muestra dimples de mayor tamaño.

Con el fin de poder observar también esta diferencia en el tamaño y distribución de los dimples en las probetas de menor tamaño que llevarían a tiempos menores de termofluencia, se ha realizado un estudio de la distribución del tamaño del dimple en las probetas estudiadas:

M5, M8 y M12, comparando para las mismas condiciones de operación. Para ello se ha empleado un software de análisis de imágenes, NIH ImageJ [22], que permite obtener los valores de las áreas de los dimples.

El análisis realizado permitió revelar como las probetas de menor tamaño presentan un mayor número de dimples de mayor tamaño con respecto a la estándar. Las Figuras 5-7 y 5-8 muestran un ejemplo de las imágenes tomadas para cada probeta, así como el estudio de la distribución de los tamaños de los dimples, que de forma representativa se puede observar como: la probeta M5 presenta dimples de mayor tamaño, lo que estaría de acuerdo con la obtención de tiempos menores de rotura, lo que se traduce en una menor resistencia a la termofluencia. En cambio, la probeta M12 presenta un mayor número de dimples de menor tamaño, siendo la probeta M8 de características intermedias entre ambos.

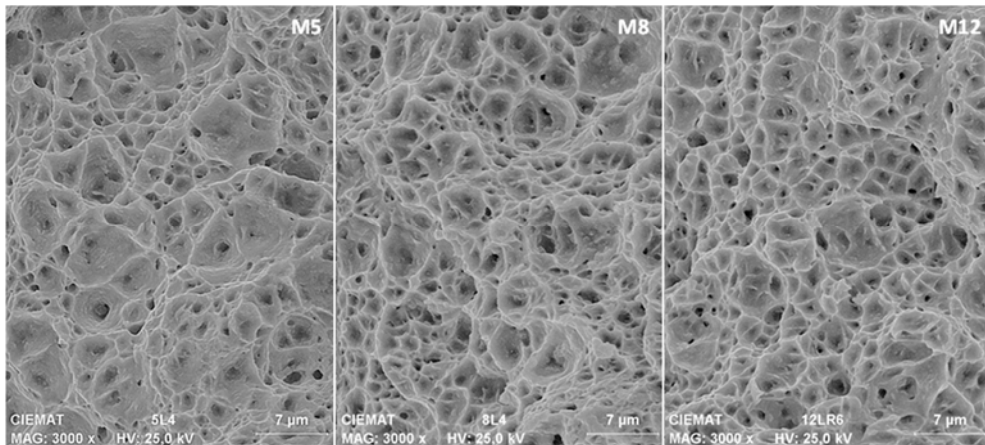


Figura 5-7. Ejemplo de fractografía empleada para el estudio del tamaño de dimple (T91-D, 250MPa, 550 °C).

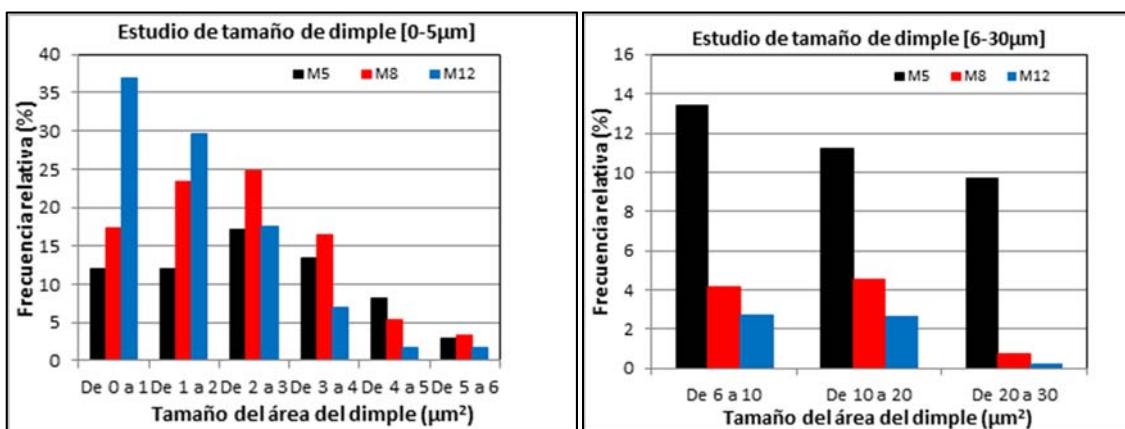


Figura 5-8. Distribución de la frecuencia del tamaño de área de dimple en dos rangos para las probetas tipo M5, M8 y M12.

Por tanto, los resultados del análisis fractográfico del tamaño de dimple también están poniendo de manifiesto una mayor acumulación de daño en las probetas sub-dimensionadas, viéndose su ductilidad reducida como consecuencia directa de los procesos de acumulación de daño.

Ahora bien, a pesar de las diferencias anteriormente descritas y registradas para ambas geometrías (estándar y sub-dimensionada), es necesario comprobar qué impacto directo tiene en el cálculo de los parámetros más aplicados en el estudio de la termofluencia y si finalmente pueden ser aplicadas en la caracterización mecánica en fluencia térmica, ya sea con el uso o no de correlaciones que permitan describir fielmente el comportamiento del material ante dicho fenómeno.

Los valores del exponente de Norton calculados según la ley potencial de Norton ($\dot{\epsilon}=A\sigma^n$) y aplicando la relación de Monkman-Grant ($t_r=A'\sigma^{-n'}$) se muestran en la Tabla 5-3.

Tabla 5-3. Valores del exponente de Norton obtenidos para cada geometría de probeta estudiada en termofluencia para el T91-D.

Probeta	$\dot{\epsilon}=A\sigma^n$	$t_r=A'\sigma^{-n'}$
	n	n'
M5	14	15
M8	17	17
M12	13	16

A pesar de registrar valores del exponente de Norton diferente para cada geometría, siendo superiores los valores obtenidos para las probetas sub-dimensionadas respecto a la estándar, todos son del mismo orden. Por tanto, se encuentran dentro de los valores comúnmente registrados para el estudio del T91 a 550 °C, dándonos la misma información acerca del mecanismo de deformación que rige el proceso de termofluencia: movimiento de dislocaciones, que se corresponde a un mecanismo dado para elevadas tensiones, acorde con el rango de tensiones estudiado (320-225MPa).

Así por ejemplo para un acero T91 sometido a termofluencia a 550 °C para un rango de tensiones comprendido entre los 100-300MPa: Kimura registra un exponente de Norton de 16 [19], Lim de 17 [9], y Choudhary de 13 [18].

Para el análisis completo del fenómeno de termofluencia y estudio de la predicción de vida del material, se emplean los conocidos métodos de extrapolación. Los más aplicados en el estudio del acero T91 en este rango de temperatura y tensión son el conocido método de Larson-Miller (*Ecuación 1.5*) y las relaciones y modificaciones de Monkman-Grant (*Ecuación 1.3*).

El método de Larson-Miller se aplicó empleando un valor de $C=33$ [14] para los tiempos de rotura obtenidos a 550 °C para los diferentes valores de tensión, observándose como al aumentar dicha tensión, disminuye el valor LMP del acero T91. Esta tendencia se encuentra acorde con los valores bibliográficos encontrados [14, 23], siendo normalmente aconsejable su aplicación para condiciones de elevada tensión y no tan elevadas temperaturas donde este método registra los mejores resultados de aproximación [14].

Cabe destacar como para ambas geometrías se ha registrado la misma tendencia, obteniéndose valores de LMP del mismo orden y que nos permiten obtener el mismo ajuste y, por tanto, se obtendrán los mismos valores de predicción de tiempo de rotura.

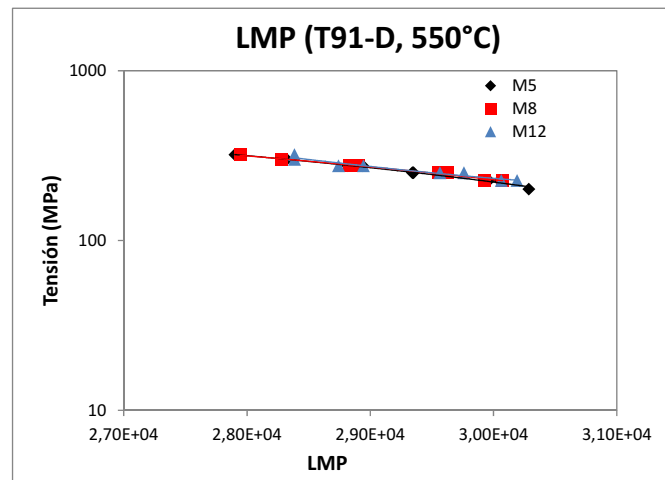


Figura 5-9. Representación gráfica del método de Larson-Miller para el acero T91-D a 550 °C.

Para la relación de Monkman-Grant (*Ecuación 1.3*) los valores de las constante K y m obtenidas se presentan en la Tabla 5-4, así como su representación gráfica en la Figura 5-10 para las tres geometrías de probeta estudiadas, en el que se observa claras diferencias entre los valores obtenidos para cada geometría, no representando por tanto la misma tendencia.

Tabla 5-4. Valores de las constantes de la relación Monkman-Grant para el acero T91-D a 550 °C.

Probeta	$\dot{\epsilon}^m \cdot t_r = k_1$	
	K_1	m
M5	0,048	0,99
M8	0,053	0,97
M12	0,001	1,15

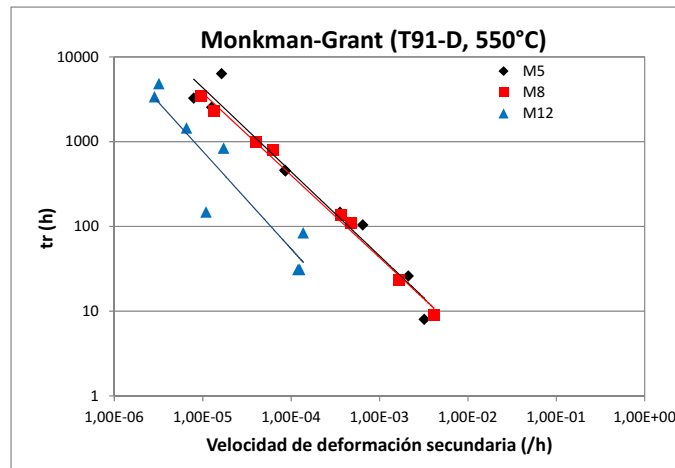


Figura 5-10. Representación gráfica de la relación Monkman-Grant para el acero T91-D a 550 °C.

Normalmente, se registra para los aceros F/M un valor aproximado de $K_1 \sim 0,04$ [14,24], tal y como el obtenido para la geometría de probetas sub-dimensionadas M5 y M8. En cambio el valor obtenido por M12 es muy inferior. La obtención de este valor de K_1 está directamente relacionado con un valor de m superior a 1 ya que la aplicación de este método indica cómo, para una correcta predicción de la vida en termofluencia del material, es necesario obtener un valor de m inferior a 1 [24], por lo que en este caso, el ajuste no sería correcto para esta geometría de probeta estándar.

En caso de obtener un valor de $m \geq 1$, se aconseja recurrir a la correlación de Monkman-Grant modificado, siendo uno de los métodos más aplicado en el estudio de la fluencia térmica para aceros de grado 91 [14,17-18,24].

Para la aplicación de esta modificación se necesita los valores de deformación final registrados (ϵ_f), y que permiten la obtención de unas nuevas constantes: K_2 y m' a través de la relación:

$$\dot{\epsilon}^{m'} \cdot (t_r / \epsilon_f) = k_2 \quad \text{Ec. 5.1}$$

Y cuyos resultados obtenidos se incluyen en la Tabla 5-5 así como su representación gráfica en la Figura 5-11.

Tabla 5-5. Valores de las constantes de la relación Monkman-Grant modificado para el acero T91-D a 550 °C.

Probeta	$\dot{\epsilon}^{m'} \cdot (t_r/\epsilon_f) = K_2$	
	K_2	m'
M5	0,41	0,96
M8	0,73	0,91
M12	0,23	0,98

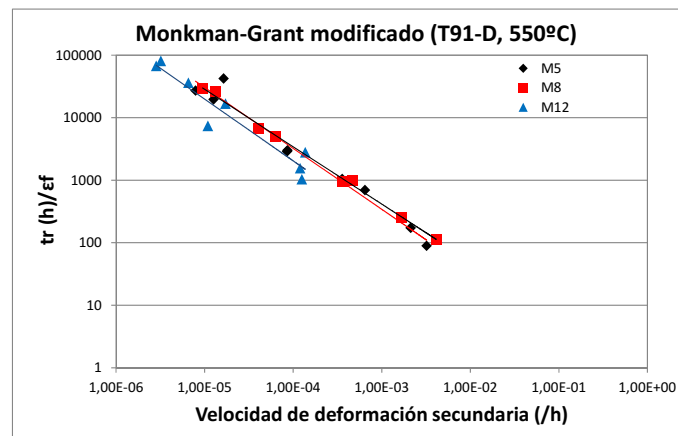


Figura 5-11. Representación gráfica de la relación Monkman-Grant modificado para el acero T91-D a 550 °C.

En este caso, se puede observar un mejor ajuste en comparación con el obtenido por la relación de Monkman-Grant. El valor de K_2 registrado para este tipo de aceros se encuentra en torno a 0,3 [14], siendo por tanto una mejor aproximación para las geometrías M5 y M12 que el obtenido por la probeta M8.

Este método permite para valores de $m' \sim 1$ [14,17-18,21,24-25], la obtención del *factor de tolerancia al daño en termofluencia* λ , siendo su valor la inversa de la constante K_2 . Dicho factor de tolerancia al daño en termofluencia es empleado en la identificación del modo de fallo de material y cuyo valor se encuentra comprendido entre 1 y 20 [14,17-18].

La representación gráfica se realiza a través del diagrama de Diagnóstico de fallo por termofluencia de Ashby, y cuya construcción se ha realizado siguiendo a [14] en la comparación realizada para un acero grado 91 con el hierro, y cuyo diagrama se muestra en la Figura 5-12 y obteniéndose para el acero T91-D el diagrama que se muestra en la Figura 5-13.

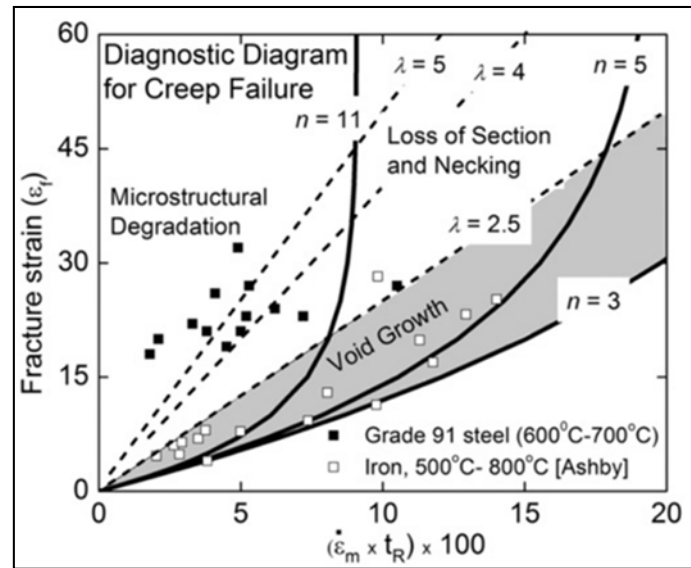


Figura 5-12. Diagrama de Diagnóstico de fallo por termofluencia de Ashby para hierro y acero de grado 91 [14].

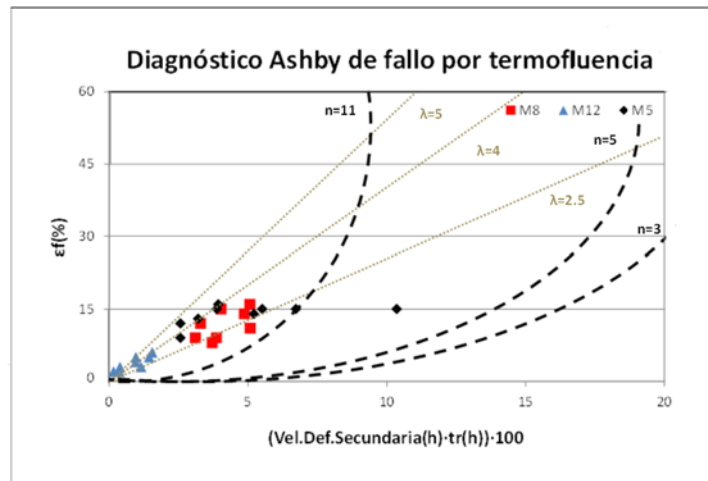


Figura 5-13. Diagrama de Diagnóstico de fallo por termofluencia de Ashby obtenido para el acero T91-D a 550 °C.

Los resultados obtenidos, para valores de λ registrados en torno a 4, al igual que en [14], en [17] y en [18] indican que el fallo se encuentra regido por fenómenos de degradación microestructural, mientras que los más cercanos a 2,5 se acercan más a fenómenos de reducción de área y estricción.

Los resultados se encuentran totalmente en concordancia con la interpretación del diagrama, ya que a elevadas tensiones el fallo se produce por una rápida pérdida de sección, registrándose tiempos de rotura muy bajos, tal y como se puede observar para algunas probetas M5 y M8. Pero en cambio, a menores tensiones, donde se obtienen tiempos de rotura más elevados, el fenómeno claramente dominante es el de degradación

microestructural, tal y como recoge la bibliografía consultada y se muestra de forma más clara para el acero T91-D [14,18]. La consulta bibliográfica muestra como el análisis de fallo para un acero de grado 91 puede ser algo complejo [3,24-29], recomendando indicar el mecanismo predominante, pero no excluyen la posibilidad de encontrar a su vez otros [18].

Resumiendo, el análisis del efecto de tamaño de probeta realizado para el estudio del fenómeno de la termofluencia para el acero T91-D a 550 °C muestra como las probetas de menor tamaño: M5 y M8 registran tiempos de rotura menores que las probetas estándar, así como mayores velocidades de deformación y valores finales de elongación superiores.

En cambio, tanto el análisis fractográfico como el análisis de los parámetros más importantes en termofluencia para el estudio de los mecanismo de deformación, modo de fallo, métodos de extrapolación, etc., da lugar a la misma interpretación de los resultados, siendo en particular los registrados por la probeta M5 los que mejores resultados muestran en comparación con los valores de la probeta estándar.

En consecuencia, la selección de la probeta M5 se hace más acertada, con el fin de reproducir de forma más correcta el comportamiento del material a pesar de emplear probetas de menor tamaño. La interpretación de la información obtenida con probetas M5 para ensayos de termofluencia, se atenderá desde el hecho de que los tiempos de rotura registrados serán inferiores a los registrados por una probeta estándar, siendo, por tanto, más restrictivo la aplicación de este método y pudiendo ser correlacionados los valores de elongación a través de las relaciones de Bertella-Olivier.

5.2 Caracterización en termofluencia

La caracterización mecánica en termofluencia en aire se presenta a continuación en dos apartados. En el primero, se discuten conjuntamente las propiedades mecánicas y microestructurales de las dos coladas de acero T91 estudiadas en fluencia térmica, para finalmente, en el segundo apartado comparar ambas coladas con el acero T91-ODS.

Cabe destacar como todos los ensayos presentados a continuación se realizaron empleando probetas tipo M5.

5.2.1 T91-D frente T91-M

Durante la caracterización mecánica previa de las dos coladas: T91-D y T91-M, a través de la medida de dureza y los ensayos de tracción, ya se revelaron pequeñas diferencias entre ambos aceros. Los valores de dureza, así como de límite elástico y resistencia a tracción obtenidos por el T91-M eran ligeramente superiores. Por tanto, era de esperar poder detectar también ciertas diferencias en los resultados de resistencia a la termofluencia.

Tal y como se puede observar gráficamente en la Figura 5-14 y a través de las curvas características de termofluencia para ensayos realizados a 600 °C y 550 °C en aire (Figura 5-15 y Figura 5-16), los tiempos de rotura obtenidos por el acero T91-D son muy inferiores a los registrados por el acero T91-M. Por tanto, el acero T91-M presenta una resistencia a la termofluencia muy superior a la que presenta el acero T91-D ante las mismas condiciones de ensayo, siendo en este caso, importantes las diferencias de comportamiento encontrado entre ambos aceros.

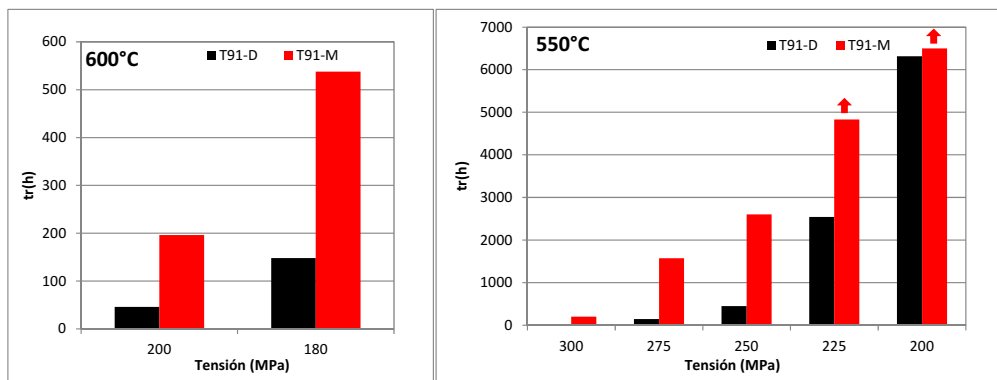


Figura 5-14. Diagrama de tiempo de rotura (h) frente a tensión (MPa) para los aceros T91-D y T91-M ensayados en termofluencia a 550 °C y 600 °C empleando probetas tipo M5.

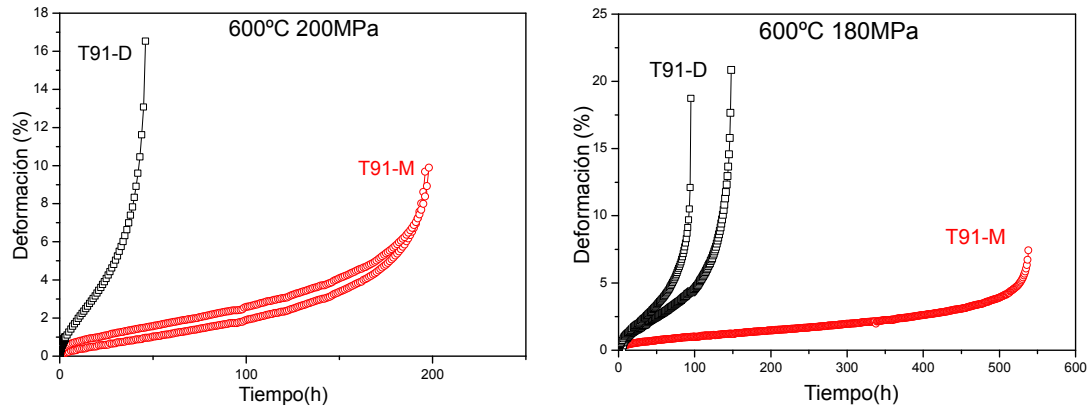


Figura 5-15. Curvas Deformación (%)–tiempo (h) a 600 °C para el acero T91-D y T91–M empleando probetas M5.

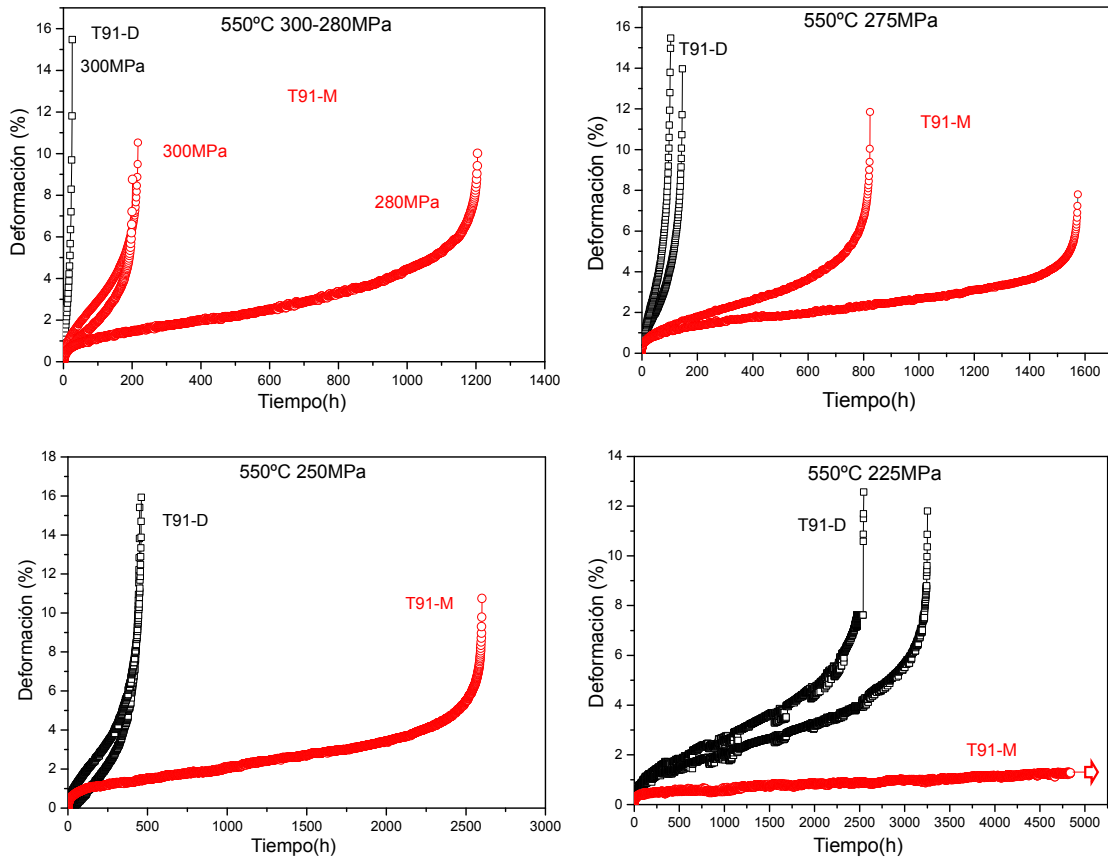


Figura 5-16. Curvas Deformación (%)–tiempo (h) a 550 °C para el acero T91-D y T91–M empleando probetas M5.

Los valores del exponente de Norton calculados a 550 °C y 600 °C para ambos aceros se muestran en la Tabla 5-6. Dichos valores han sido obtenidos siguiendo la ley potencial de Norton, obteniendo valores muy similares entre ambos aceros.

Tabla 5-6. Valores del exponente de Norton obtenidos en termofluencia para el T91-D y T91-M empleando probetas M5.

Probeta	$\dot{\epsilon}=A \cdot \sigma^n$	
	T(°C)	n
T91-D	550	14
	600	9
T91-M	550	16
	600	10

El valor del exponente para ambos es del mismo orden (~10-15), el cual indica como el mecanismo de deformación que domina el proceso de termofluencia es el movimiento de dislocaciones. Este mecanismo es característico de los ensayos realizados a elevadas tensiones, acorde con el rango experimental estudiado (320-225MPa).

Los valores del exponente de Norton obtenidos por ambos aceros se encuentran de acuerdo a la bibliografía consultada para aceros T91 a 550 °C y 600 °C [17-19,24].

Tal y como se comentó anteriormente, Kimura en [19] obtiene un valor del exponente de Norton en el análisis de tres aceros T91 de: 16 para ensayos realizados a 550 °C y de 12 a 600 °C en un rango de tensiones similar al empleado en la presente tesis. A bajas tensiones en cambio, detecta un valor del exponente de aproximadamente 4 para ensayos realizados a 600 °C, detectando en ese caso un cambio en el mecanismo de deformación (tensiones inferiores a 100MPa).

También Cloudhary en [17] obtiene un valor del exponente de Norton para un acero de grado 91 del mismo orden, siendo: 13 para los ensayos de termofluencia realizados a 550 °C y de 12 a 600 °C.

Aplicando el método de Larson-Miller (Figura 5-17), empleando de nuevo un valor de $C=33$ [14] para ambos aceros en las dos temperaturas estudiadas: 550 °C y 600 °C, para los diferentes valores de tensión, se puede observar como al aumentar dicha tensión, disminuye el valor LMP. Esta tendencia se encuentra de nuevo acorde con los valores bibliográficos encontrados en [14,23]. Al encontrarnos en ensayos realizados a elevadas tensiones, donde se aconseja la aplicación de este método, se registra para ambos aceros un buen resultado de aproximación pudiendo, por tanto, ser aplicado dicho método en valores de predicción de tiempos de rotura para elevadas condiciones de carga [14].

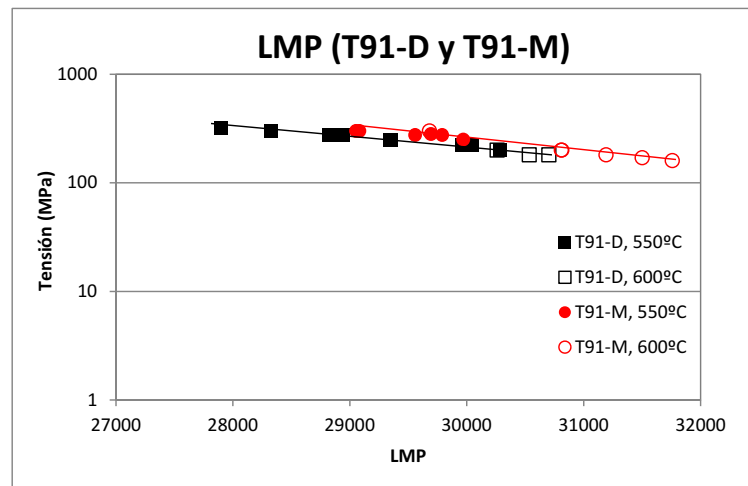


Figura 5-17. Representación gráfica del método de Larson-Miller para el acero T91-D y T91-M empleando probetas M5.

Los valores de las constantes obtenidas a partir de la relación de Monkman-Grant: K_1 y m , se presentan en la Tabla 5-7 así como su representación gráfica en la Figura 5-18.

Tabla 5-7. Valores de las constantes de la relación Monkman-Grant para T91-D y T91-M empleando probetas M5.

T91	$\dot{\epsilon}^m \cdot t_r = k_1$	
	K_1	m
T91-D	0,048	0,99
T91-M	0,139	0,86

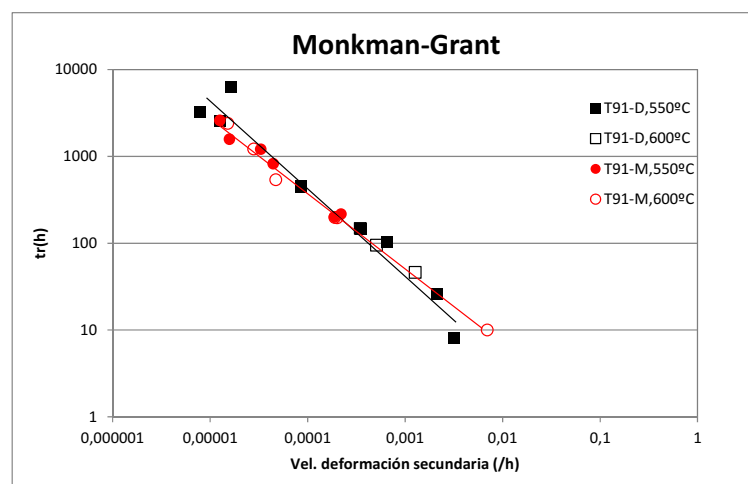


Figura 5-18. Representación gráfica de la relación Monkman-Grant para los aceros T91-D y T91-M empleando probetas M5.

A pesar que en este caso los valores de m son inferiores a 1, tal y como se aconseja para la correcta aplicación de este método, para los aceros F/M se debe obtener un valor aproximado de $K_1 \sim 0,04$ [14,24], no obteniéndolo en el caso de T91-M. Por lo que de nuevo se recurre a la correlación de Monkman-Grant modificado, siendo tal y como se ha comentado con anterioridad, uno de los métodos más aplicado en el estudio de la fluencia térmica para aceros de grado 91 [14,17-18,24].

Los resultados obtenidos para la relación de Monkman-Grant modificado se incluyen en la Tabla 5-8 así como su representación gráfica en la Figura 5-19.

Tabla 5-8. Valores de las constantes de la relación Monkman-Grant modificado para los aceros T91-D y T91-M empleando probetas M5.

T91	$\dot{\epsilon}^{-m'} \cdot (t_r/\epsilon_f) = k_2$	
	K_2	m'
T91-D	0,34	0,99
T91-M	1,78	0,83

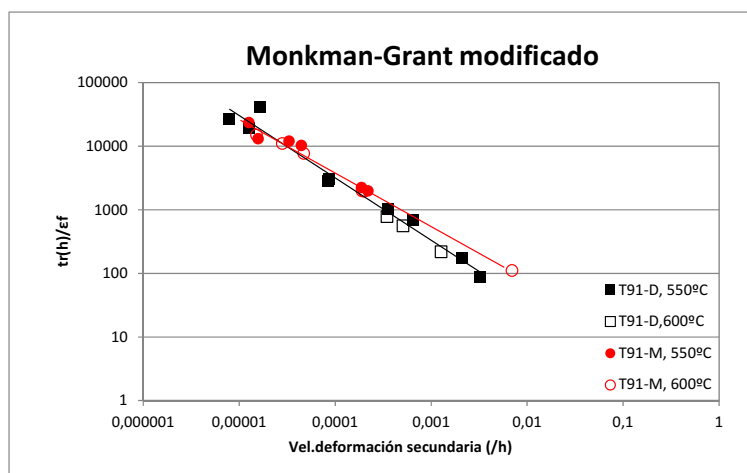


Figura 19. Representación gráfica de la relación Monkman-Grant modificado para los aceros T91-D y T91-M empleando probetas M5.

Para el acero T91-D, el ajuste obtenido resulta muy bueno, ya que según la bibliografía consultada, los valores de K_2 para este tipo de aceros T91 se encuentra en torno a 0,3 [14], y cuyo valor de m' se puede aproximar a 1 [14,17-18,21,24-25] para la obtención del *factor de tolerancia al daño en termofluencia* λ , siendo su valor la inversa de la constante K_2 . Dicho estudio para este acero ya se encuentra incluido en el apartado 5.1 *Estudio del efecto de*

tamaño de probeta. Por tanto, este método también es aplicable según los datos registrados para este acero al igual que el resto de métodos empleados en la presente tesis.

En cambio, el acero T91-M presenta un valor de K_2 muy alejado del valor de 0,3 que normalmente se obtiene para estos aceros [14], además que el valor de m' tampoco se podría aproximar a 1 y por tanto no es adecuado para la obtención del factor λ . Por tanto este método tampoco es adecuado aplicarlo en el estudio del acero T91-M. Para este acero, y dentro de los métodos estudiados, el método más adecuado sería el de Larson-Miller.

La aplicación de un método u otro dependiendo del material de estudio, a pesar de tratarse ambas coladas de un acero T91, pone de manifiesto la dificultad en la aplicación de los métodos de extrapolación. Trasladar el comportamiento exacto del acero aplicando ensayos de tiempos cortos obtenidos en los laboratorios a los largos tiempos de operación a los que se pueden ver expuestos resulta complicado. No sólo dicho comportamiento se encuentra íntimamente ligado a la microestructura de partida, sino sobre todo a su evolución durante el fenómeno de termofluencia. Dicha evolución se encuentra ligada a su estabilidad térmica, ya que pueden experimentar una considerable pérdida de resistencia a este fenómeno debido a posibles cambios microestructurales.

Para la mayoría de los aceros F/M, y en especial para los aceros de 9% en cromo, es conocido como la estabilidad térmica a elevada temperatura durante prolongados periodos de tiempo se ve sometida a la influencia directa de la composición, tamaño y distribución de carburos (principalmente de $M_{23}C_6$ y de MX) [30].

En este caso, la composición química que presentan ambos aceros resulta bastante similar, tal y como se recoge en la Tabla 3-1 incluida en el apartado 3. *Materiales y métodos*. La adición de boro, cobalto y arsénico en el T91-M resulta la diferencia más destacable así como un valor del porcentaje de nitrógeno algo más elevado en el T91-D con respecto al resto de elementos de la composición química de ambos puesta en comparación.

Estudios como el de Abe en [31] realizados acerca de la estabilidad de la microestructura y en especial en los bordes de grano para un aumento de la resistencia en termofluencia de aceros F/M, tienen en cuenta la importancia de una pequeña adición de boro principalmente y de cobalto o níquel en menor medida. Esta adición permite una mayor estabilidad térmica del material en la zona de borde de grano haciendo hincapié en la minimización de la cantidad de

nitrógeno, ya que este elemento puede dar lugar a precipitaciones que reduzcan la resistencia a la termofluencia [3].

El acero T91-M, que es el que presenta una mayor resistencia a termofluencia, cuenta con una pequeña adición tanto de boro como de cobalto. Además, cuenta a su vez con un menor porcentaje de nitrógeno, en comparación con el registrado por el T91-D, pudiendo por tanto justificar esta mayor resistencia registrada de acuerdo con lo anteriormente descrito por Abe [31].

También el porcentaje de molibdeno (endurecedor de la matriz sólida) y de vanadio (gran estabilizador) juegan un importante papel, pero resulta muy parecido en ambos casos para los dos aceros, al igual que el resto de los elementos presentes en su composición química [4,30].

Ecuaciones como las de Cobble y Nabarro-Herring en el estudio de los mecanismos de deformación a alta temperatura, relacionan de forma inversa la velocidad de deformación con el tamaño de grano (diámetro) indicando como un mayor tamaño de grano haría propicia una disminución de la velocidad de deformación. De este modo, se pone de manifiesto la influencia del tamaño de grano y por consiguiente de la cantidad de área de frontera de grano en la influencia a la resistencia a la termofluencia, siempre y cuando se obtenga un compromiso entre un tamaño adecuado de grano que no haga que se disminuyan otras importantes propiedades importantes del material [3,5].

En este caso, y tal y como se ha mencionado ya, el tamaño de grano resulta bastante parecido entre ambos, siendo el rango obtenido ligeramente superior en el acero T91-M (19-22 μ m) con respecto al acero T91-D (16-19 μ m), pudiendo ser considerado dentro de los valores de dispersión, no pareciendo presentar una diferencia tan considerable como para propiciar el efecto tan marcado en la diferente resistencia a la termofluencia.

Con el fin de detectar diferencias microestructurales relevantes en cuanto al tipo, tamaño y la distribución de carburos, se obtuvieron imágenes en SEM de la microestructura de los dos aceros T91-D y T91-M en estado de recepción. En el estudio de las mismas se pudo observar como el acero T91-M presenta una distribución mucho más fina de carburos con respecto al acero T91-D, siendo más destacable el tamaño de los carburos de este último. La Figura 5-20 muestra un ejemplo representativo de lo registrado en ambas muestras.

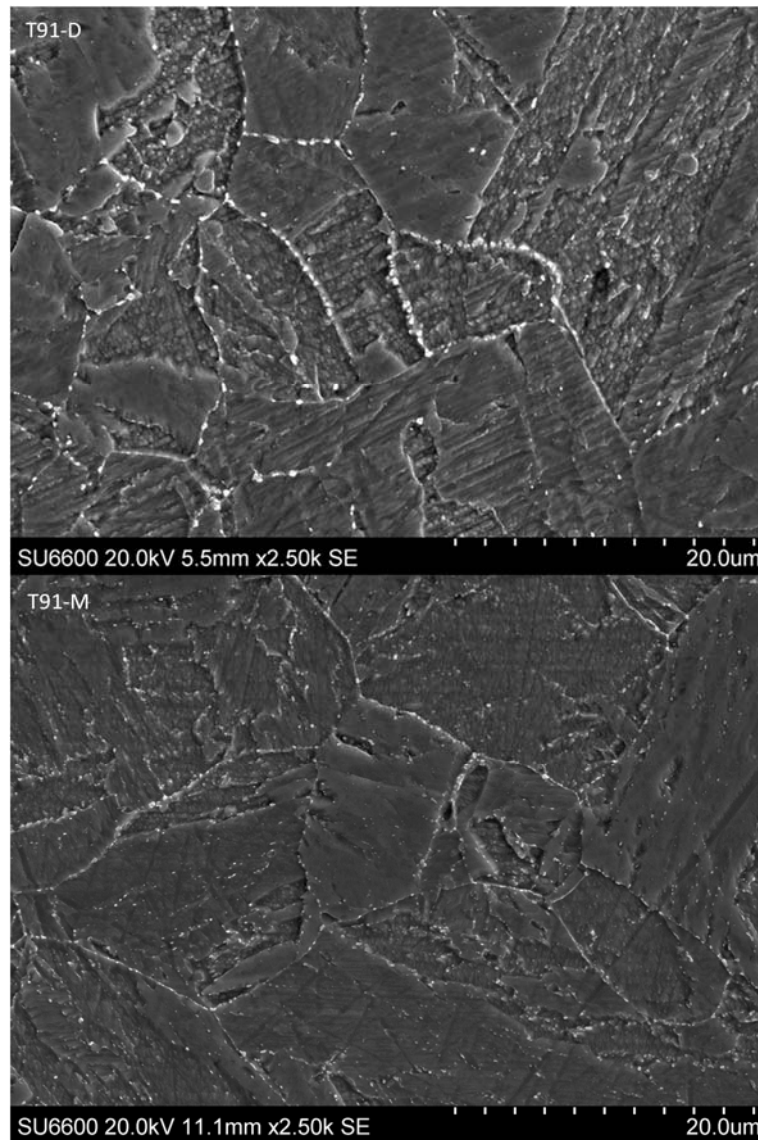


Figura 5-20. Imágenes en SEM de los aceros T91-D y T91-M en estado de recepción.

Al no obtener a través del análisis por EDX del SEM una información precisa del tipo de carburos que cada uno de ellos presenta, se decide realizar una extracción de los precipitados de ambos aceros, disolviendo la matriz de ambos, con el fin de poder caracterizarlos de forma más precisa.

A partir de una disolución de la matriz con ácido tartárico, ácido clorhídrico y metanol, se obtuvo un fino polvo que fue analizado empleando un equipo de *Rayos-X*.

Los gráficos obtenidos para la identificación de fases de ambos aceros en estado de recepción reveló para ambos la presencia mayoritaria de precipitados de Cr_{23}C_6 y NbN , y en menor proporción de V_6C_5 , tal y como se puede ver en la Figura 5-21.

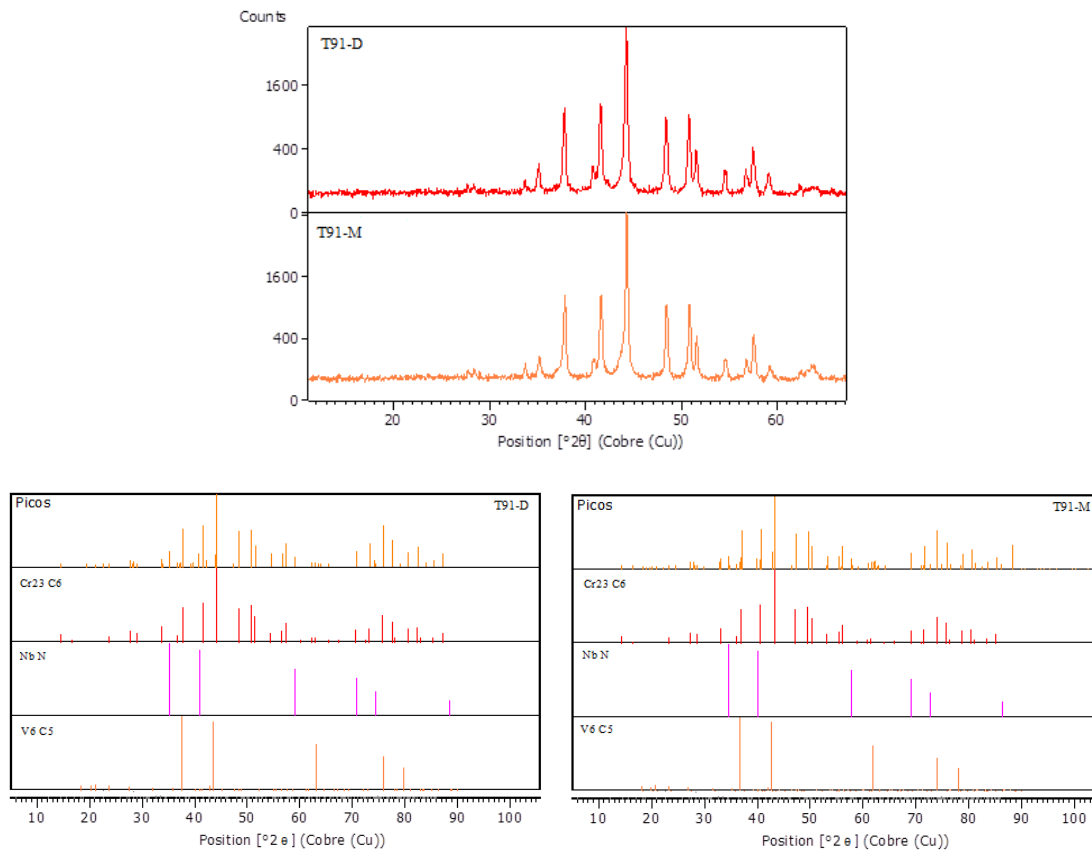


Figura 5-21. Gráficos de identificación de fases mayoritarias para los acero T91-D y T91-M en estado de recepción.

La bibliografía consultada [4,17,32-38] muestra cómo además de los esperables precipitados del tipo $M_{23}C_6$ en los bordes de la austenita primaria, también se pueden encontrar otros precipitados importantes normalmente de forma intragranular como son los del tipo MX (M=Nb, V, Ti, Cr; X=C, N), con estructura FCC del tipo NaCl [33] que pueden clasificarse como:

- Tipo I: precipitados esferoidales ricos en Nb.
- Tipo II: precipitados en forma de placa ricos en V.
- Tipo III: precipitados complejos denominados “wings” y formados por un precipitado esferoidal del tipo Nb(C,N) que actúa como centro de nucleación de precipitados VN que crecen en forma de “alas”.

Por tanto, ambos aceros contarían con la presencia tanto de los precipitados tipo: $M_{23}C_6$ como de los tipo: MX ricos en Nb así como de otro precipitado rico en V que aparecería de forma minoritaria.

Una vez que el material se encuentra sometido a las condiciones de termofluencia, los aceros 9%Cr pueden experimentar una considerable pérdida de resistencia a este fenómeno debido a los cambios microestructurales que se pueden llegar a dar [4,17,38].

Los mecanismos de degradación microestructural que se pueden dar durante el fenómeno de termofluencia para estos aceros pueden clasificarse como [33,36]:

- Recuperación preferencial de la microestructura en la vecindad de los límites de grano de la austenita primaria.
- La precipitación de la fase de Laves: como por ejemplo Fe_2Mo , provocando una disminución del endurecimiento de la solución sólida como consecuencia del consumo Mo.
- La precipitación de la fase Z: $\text{Cr}(\text{V}, \text{Nb})\text{N}$, originando una reducción del endurecimiento por precipitación debido a la disolución de los precipitados MX.

Para estudiar también la evolución de los carburos durante el fenómeno de termofluencia en los dos materiales, se realizó también la extracción de los precipitados para dos probetas ensayadas a 550 °C y 250MPa para su posterior análisis en *Rayos-X*.

La Figura 5-22 muestra las imágenes obtenidas en SEM de las cortes longitudinales de las probetas ensayadas a 550 °C y 250MPa de T91-D y T91-M, así como la Figura 5-23 presenta los gráficos de identificación de fases obtenidos en la extracción de precipitados realizados para las mismas probetas.

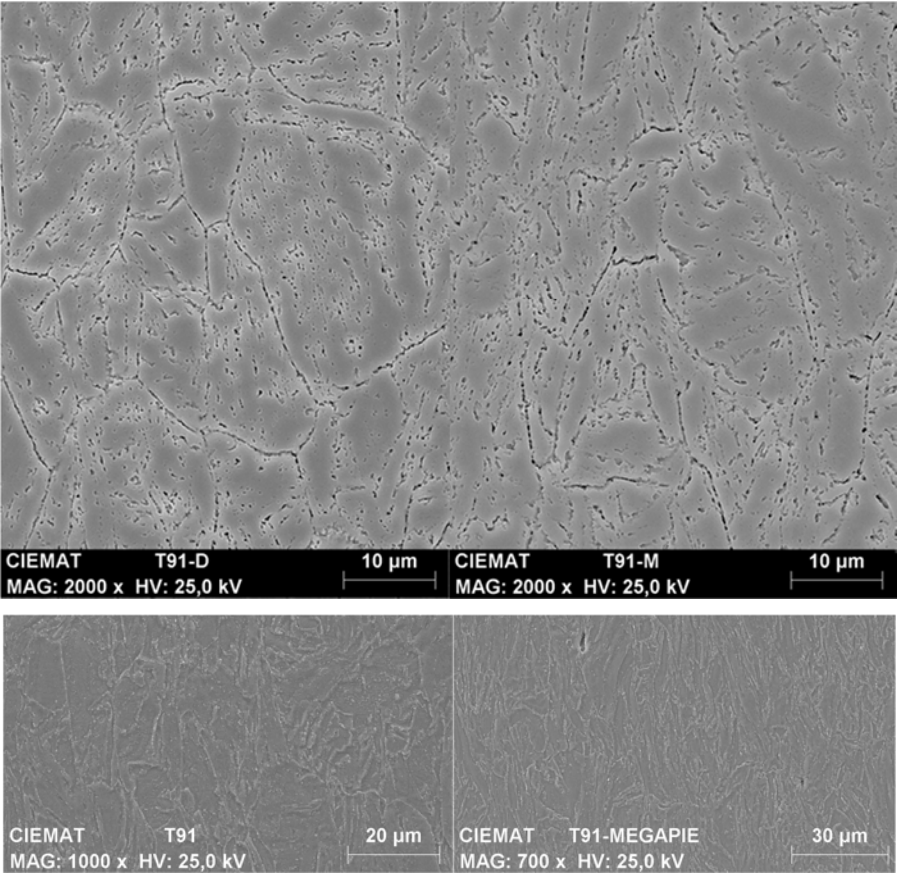


Figura 5-22. Imágenes en SEM de los aceros T91-D (T91) y T91-M (MEGAPIE) ensayados en termofluencia a 250MPa y 550 °C en aire.

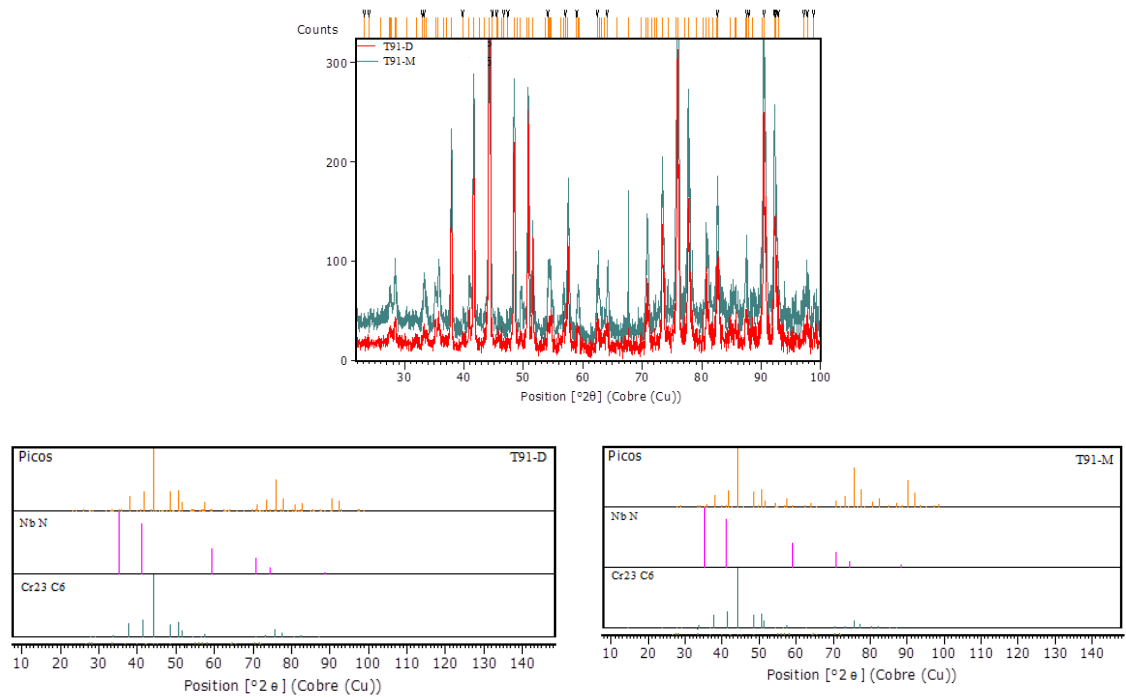


Figura 5-23. Gráficos de identificación de fases mayoritarias para los acero T91-D y T91-M ensayados en termofluencia a 250MPa y 550 °C en aire.

Las imágenes de SEM (Figura 5-22) muestran la microestructura general de ambos aceros tras ser ensayados a 250MPa y 550 °C, donde no se aprecian diferencias destacables entre ambos relativos al tamaño de grano, morfología, distribución y naturaleza de precipitados, solo que cabe destacar como el acero T91-D alcanza el fallo por rotura en 450 horas mientras que el acero T91-M en 2600 horas.

En este caso, el análisis de las muestras de extracción de precipitados en *Rayos-X* de ambos solo ha detectado dos tipos distintos de precipitados mayoritarios: $M_{23}C_6$ y NbN, dejándose de detectar los precipitados ricos en vanadio. La desaparición de estos últimos para ambos aceros se encuentra de acuerdo con la bibliografía [32-33,37] en la que se indica como la estabilidad térmica de estos precipitados es mucho menor que la de los de tipo $M_{23}C_6$ y MX.

Tampoco se han detectado fases Laves, como puede ser el Fe_2Mo , que normalmente en su aparición, reduce la vida en termofluencia de los materiales debido a la disminución del endurecimiento de la solución sólida que provoca al consumir Mo [32].

No se han incluido las fases minoritarias detectadas que corresponderían a los restos de la capa de óxido formada en la probeta durante el fenómeno de termofluencia. La Figura 5-24 muestra una imagen en SEM como ejemplo de la capa de óxido detectada para las probetas ensayadas en aire para ambos aceros (T91-D y T91-M) para ensayos realizados a 550 °C y 600 °C.

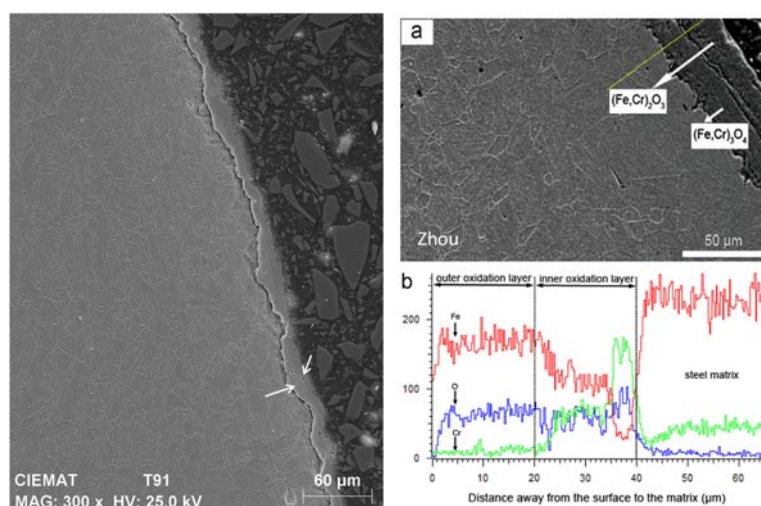


Figura 5-24. CIEMAT: Imagen en SEM de probeta ensayada de T91-D a 600 °C y 200MPa. Zhou: Imagen en SEM de probeta ensayada a 650 °C y 190MPa para un acero F/M (9,8%Cr).

En dicha capa parece apreciarse una capa interior y otra exterior, ambas formadas por Fe-Cr-O según revelo el análisis mediante EDX. Junto al ejemplo mostrado se adjunta la imagen en SEM y el análisis EDS de la capa de óxido obtenida por Zhou en [17] para un acero F/M (9,8%Cr) ensayado en termofluencia a 650 °C y 190MPa. Dicho análisis permite distinguir como la capa interna estaría formada por $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ y la capa exterior por $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$.

Los ensayos de termofluencia realizados por Zhou se encuentran de acuerdo con los obtenidos en la presente tesis. En ellos se detecta también una fractura dúctil del material, caracterizada por la aparición de los dimples. A través del análisis microestructural que realiza propone como el daño por termofluencia que sufre el material implica la nucleación de cavidades, formación de los dimples hasta el fallo final de material. Cabe destacar como indica que la coalescencia de los precipitados M_{23}C_6 en los bordes de la austenita primaria está directamente relacionada con la iniciación del daño por termofluencia.

Un mayor tamaño de los mismos, tal y como parece observarse en el acero T91-D, implicaría por tanto una mayor facilidad de coalescencia de los mismos acelerando así la iniciación de daño por termofluencia y estaría de acuerdo con los tiempos de rotura tan inferiores registrados en comparación con el T91-M, a pesar que al final ambos sufren una degradación microestructural final similar.

Y es que es conocido que el endurecimiento de los F/M de 9-12%Cr por precipitación de carburos como los M_{23}C_6 (al ser el carburo principal de estos aceros) tienen como objetivo actuar como obstáculos, impidiendo el movimiento de los límites de grano, etc. Pero para ello es necesario sean estables térmicamente y que no experimenten un crecimiento considerable. En ese caso, en lugar de actuar como inhibidores de movimiento podrían ser puntos de acumulación de tensiones en los que se favorezca la aparición de microcavidades que lleven a la rotura del material [30].

También se debe mencionar como la aparición, distribución, cantidad y tamaño de estos precipitados está muy relacionado a su vez con la temperatura y tiempo de revenido de los aceros T91 así como su estructura matriz [todos]. Las propiedades de resistencia a la termofluencia se pueden ver finalmente afectadas ya que en durante este fenómeno y favorecido por dichos precipitados, se puede provocar una disminución en la densidad de dislocaciones, un crecimiento del ancho del listón de martensita y la formación de subgranos de ferrita [33].

Normalmente las placas de acero T91-D (ASTM A213) son sometidas tras un laminado en caliente a un proceso de normalizado entre 1050-1060 °C y a un posterior revenido a 760-780 °C [33,36] obteniendo una estructura martensítica en listones con unos precipitados del tipo $M_{23}C_6$ mayoritariamente y en menor medida los tipo MX tal y como se ha comentado a lo largo de la discusión.

El acero T91-M fue fabricado empleando temperaturas inferiores en ambos procesos (normalizado 1040 °C/30 minutos, y revenido a 730 °C/1hora) en comparación con el T91-D (normalizado 1050 °C/15 minutos, y revenido a 770 °C/45 minutos) que sí que se encuentra dentro de los valores anteriormente descritos.

Zavaleta en [33] indica también una clara pérdida de resistencia en termofluencia para aceros T91 fabricados con tiempos de revenido diferente, indicando como dependiendo de ellos se obtuvieron tanto diferentes distribuciones de precipitados (número, zonas de aparición, zonas libres de precipitados, etc.) como diferente composición de los mismos (variaciones de las fases mayoritarias).

Esta variación en la temperatura y tiempo de revenido podría ser la causa directa en el diferente crecimiento de los precipitados así como en su distribución proponiendo como trabajo futuro un estudio más exhaustivo de los mismos a través de réplicas de TEM en su evolución para diferentes condiciones de termofluencia.

Por último, también mencionar, que además de diferente tiempo y temperatura de revenido en la fabricación, finalmente se obtuvieron placas de diferente espesor, pudiendo también influir de forma directa al tamaño y distribución de los precipitados en ambos aceros, debido a que se produjeran un gradiente de temperatura diferente en el proceso de enfriamiento.

5.2.2 T91-D y T91-M frente a T91-ODS

La importante diferencia obtenida entre los tiempos de rotura del acero T91-ODS con respecto a los resultados de los aceros T91 estudiados para las mismas condiciones de operación (Figura 5-25), muestra cómo se ha mejorado la resistencia a la termofluencia en el acero ODS, registrándose tiempos de rotura muy superiores.

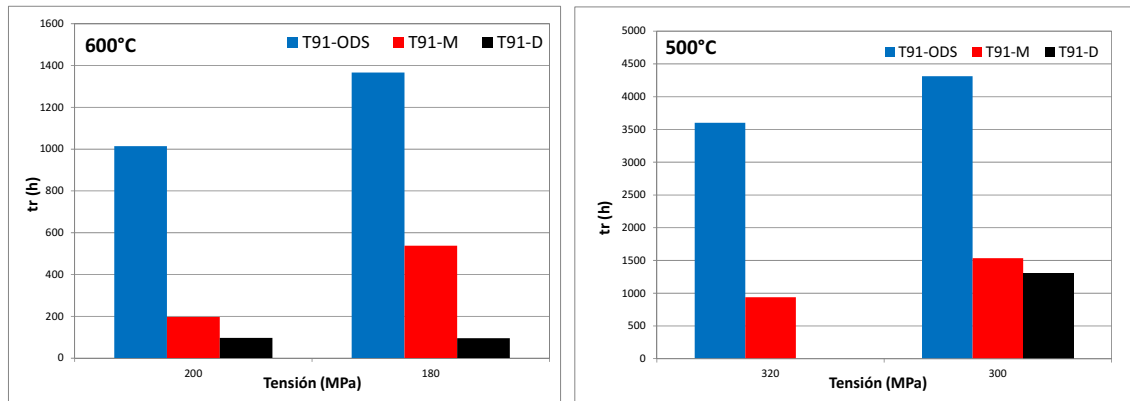


Figura 5-25. Diagrama de tiempo de rotura (h) frente a tensión (MPa) para los tres aceros: T91-D, T91-M o T91-ODS ensayados en termofluencia a 500 °C y 600 °C.

Las medidas de dureza inicialmente realizadas (Tabla 4-1) ya revelaban el endurecimiento que presenta el acero T91-ODS con respecto a los aceros T91-D y T91-M. Dicho endurecimiento es en gran parte debido a la dispersión de óxidos en la matriz del acero, los cuales propician un aumento de la resistencia a la termofluencia a temperaturas comprendidas entre los 500-800 °C, reduciendo así la movilidad de las dislocaciones [39].

También se ha observado a través de los ensayos de tracción, como se ha producido un aumento del límite elástico así como de la resistencia a tracción en comparación con los dos aceros convencionales T91 estudiados, para el mismo rango de temperaturas.

En cambio, tanto en termofluencia como en tracción, se detecta una pérdida drástica de elongación, registrándose una rotura frágil, volviéndose complejo por tanto, el estudio de los mecanismos de deformación que se dan en este acero ODS.

Cabe destacar como las propiedades mecánicas se ven muy afectadas por el tamaño de grano, ya que un tamaño de grano menor conlleva una mayor presencia de bordes de grano, los cuales limitan también el movimiento de las dislocaciones dándose lugar, por ejemplo, a una mayor resistencia a tracción, un elevado límite elástico y una mayor resistencia a la termofluencia [39,40]. En cambio se debe encontrar un compromiso en cuanto al tamaño, tal y como se ha comentado anteriormente, ya que a su vez son zonas de mayor inestabilidad microestructural y pueden afectar de forma directa a la resistencia en termofluencia pudiéndose someter a una especial degradación microestructural derivado directamente del fenómeno de termofluencia.

Para la evaluación del tamaño de grano del acero T91-ODS se empleó la técnica de *Electron Backscattering Diffraction* (EBSD) obteniéndose los mapas IPF (Figura de polo inverso), donde además de poder observar el tamaño de grano, se representa a su vez la orientación cristalográfica según el triángulo de direcciones que se adjunta en la propia Figura 5-26. En ella también se encuentra la figura ODF (distribución de orientaciones funcionales) que hace referencia a la posible textura que puede presentar la muestra, aunque no es objeto de estudio en la presente tesis. También se incluye un diagrama de la distribución del tamaño de grano obtenido en el análisis del mapa IPF.

La indexación se realizó para la fase ferrita, por lo que cabe destacar como las zonas que carezcan de dicha fase pueden no ser indexadas de forma correcta y en consecuencia se muestran en el mapa como zonas punteadas.

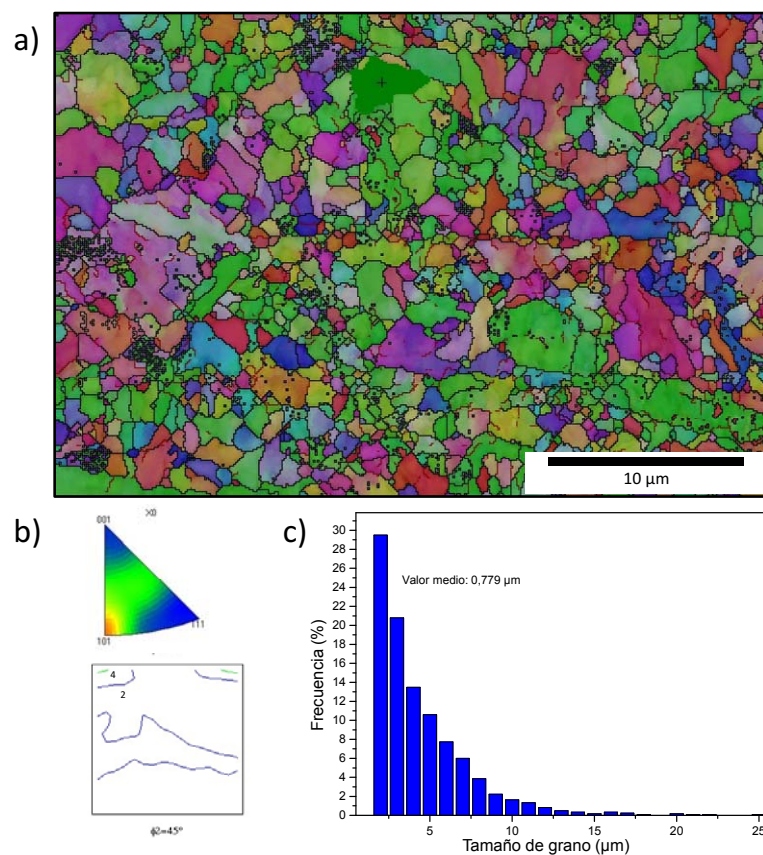


Figura 5-26. T91-ODS: a) mapa EBSD, b) figura IPF y ODF, c) distribución de tamaño de grano.

El diagrama de distribución de tamaño de grano (Figura 5-26.c) muestra cómo podemos encontrar tanto granos de entre 10 y 15 micras como de un orden nanométrico

encontrándonos por tanto ante una distribución bimodal. Dicha distribución es consecuencia directa del método de fabricación de estos aceros ODS, presentando los granos de mayor tamaño una forma alargada y en la dirección de extrusión [26,39].

Los valores del exponente de Norton del acero T91-ODS obtenidos empleando la ley de Norton para las temperaturas estudiadas se presentan en la Tabla 5-9.

Tabla 5-9. Valores del exponente de Norton para el acero T91-ODS.

Probeta	$\dot{\epsilon}=A\cdot\sigma^n$	
	T(°C)	n
T91-ODS	600	11
	500	21

Dichos valores se encuentran de acuerdo con la bibliografía consultada [29, 40-42] para estos aceros ODS 9-14%Cr para tensiones aplicadas de ente 180-330MPa.

Así por ejemplo, Serrano en [40] registra para un acero 12%Cr-ODS a 600 °C un cambio brusco en el valor del exponente de tensiones a partir de los 350MPa, obteniendo para tensiones inferiores la misma tendencia que el acero T91-ODS.

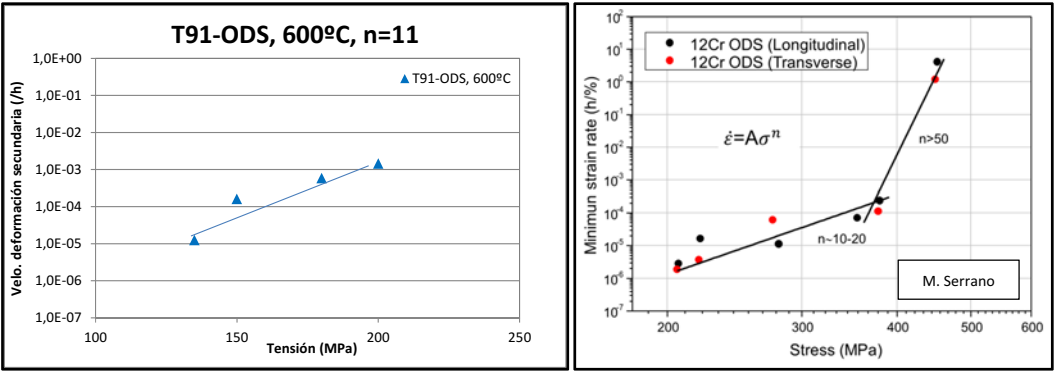


Figura 5-27. Vel. Deformación secundaria frente a tensión para el acero T91-ODS a 600 °C y Vel. Deformación secundaria frente a tensión para un acero 12%Cr-ODS a 600 °C [40].

Tanto Serrano en [40] como Yurechko en [26] consideran que en el estudio de los aceros ODS de 9-12%Cr se puede considerar ensayos a bajas tensiones hasta un valor que no sobre pase los 350MPa, a partir del cual se registra un cambio en la tendencia en la velocidad de deformación secundaria, y por tanto en el mecanismo de deformación.

El valor del exponente de tensiones de entre un rango de 10 y 20 esta a su vez directamente relacionado con el tamaño de grano medio del acero ODS [42].

Así Zakine en [42] presenta gráficamente un resumen de dicha relación (Figura 5-28), registrando para dos aceros ODS 13%Cr (DT y DY) de tamaño de grano intermedio y para ensayos entre los 500-700 °C, el mismo rango que le registrado por el acero T91-ODS.

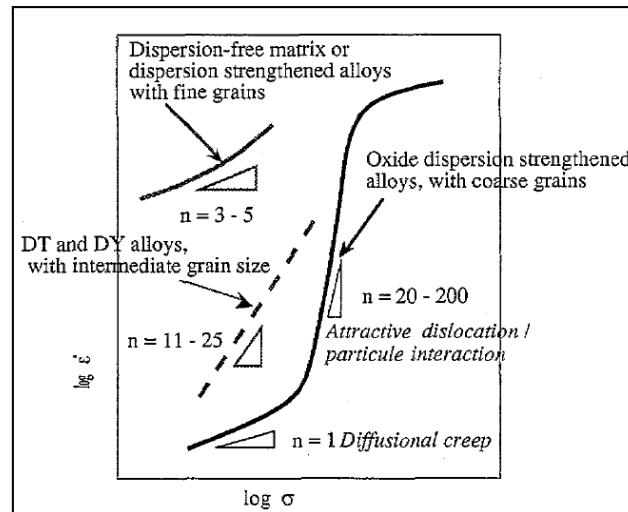


Figura 5-28. Esquema de los valores de exponente de Norton obtenidos en función de la distribución de tamaño de grano para el estudio de dos aceros ODS (13%Cr) entre 500-700 °C en termofluencia [42].

Siendo el exponente de Norton el primer indicador del mecanismo de deformación, en este caso concreto de los aceros ODS, se tendría a su vez que tener en cuenta el tamaño de grano registrado para una correcta interpretación de los datos [40].

Para altas tensiones (>350MPa), el mecanismo de deformación dominante característico de estos aceros ODS es el movimiento de dislocaciones. En un rango de tensiones algo menores, además del movimiento por dislocaciones dicho movimiento se encontraría a su vez asistido por procesos difusionales como los de Cobble, que contribuyesen directamente a dicho movilidad. Dichos procesos que se pondrían de manifiesto como consecuencia del fenómeno de termofluencia y que se manifestarían de un modo u otro dependiendo del tamaño de grano que presentasen [9,10,11,26,41-42].

A pesar que mejora en la resistencia a la termofluencia a través de la dispersión de óxidos es muy destacable, el registrar una rotura frágil primaria en la fractografía estudiada resulta muy negativo. Y es que a diferencia de las roturas dúctiles obtenidas por los aceros T91 estudiados

para todos los rangos de temperaturas y tensiones estudiados, el obtener una fractura primaria de carácter frágil y otra que correspondería con una fractura dúctil residual no es deseable para ningún material estructural.

Este tipo de fractografía también es la detectada por toda la bibliografía anteriormente consultada [26,41-42] y que sería consecuencia directa de cambios puntuales en el mecanismo de deformación del material como consecuencia del fenómeno de termofluencia al que se ven sometido, tamaño de grano y cambios en la velocidad final de deformación dando lugar a zonas de transición dúctil-frágil en el comportamiento final del material.

Finalmente, la aplicación del Método de Larson-Miller a 600 °C resulta correcta aunque sería preferible la obtención de un mayor número de datos con el fin de obtener un ajuste mucho más preciso que el aplicado.

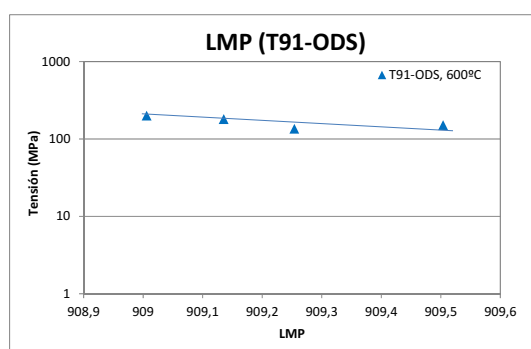


Figura 5-29. Representación de los valores de tensión frente al parámetro de Larson-Miller (LMP) para el T91-ODS a 600 °C.

5.3 Estudio del efecto del metal líquido

El efecto de la concentración de oxígeno en LBE resulta determinante en el estudio del comportamiento de los aceros en el metal líquido. Estudios previos [26,43- 45] indican como para concentraciones de oxígeno comprendidas entre 10^{-7} - 10^{-6} % en peso, se da un proceso de formación de capa de óxidos que protege al acero frente a los procesos de disolución que debilitan el comportamiento de dichos aceros para temperaturas superiores a los 400 °C.

Con el fin de estudiar el fenómeno de la termofluencia de los aceros T91 estudiados en LBE, en esos niveles de concentración de oxígeno y así comparar con su comportamiento con respecto

al aire, se decide realizar un estudio para diferentes condiciones de carga a 500 °C. La concentración de oxígeno disuelto teórica empleada fue de $\sim 10^{-7}\%$ peso a través de la introducción de gases (argón N50 y noxal (Ar + 10% H_2)). De forma complementaria, y para analizar las capas de óxido sin ser sometidas a tensión, se realizaron ensayos en condiciones estáticas con placas del acero T91-D.

5.3.1 Ensayos en condiciones de termofluencia: T91-D y T91-M.

Los tiempos de rotura registrados en termofluencia para los dos aceros T91 en aire a 500 °C son del mismo orden que los valores consultados en la bibliografía [19,26,40]. De nuevo se revela una fractografía dúctil con los característicos dimples, tal y como se ha podido observar en las imágenes incluidas en el apartado 4. Resultados.

Sin embargo, el comportamiento en termofluencia es muy diferente en las probetas que se encuentran expuestas al LBE, tal y como se puede ver en la Figura 5-30 y la Figura 5-31. Los tiempos de rotura registrados se ven reducidos drásticamente en comparación con los obtenidos en aire.

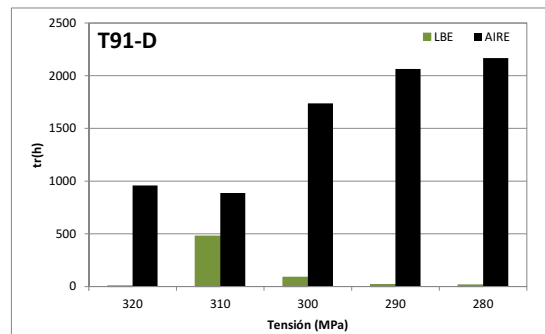


Figura 5-30. Diagrama de tiempo de rotura (h) frente a tensión (MPa) para el acero T91-D en aire y LBE a 500 °C.

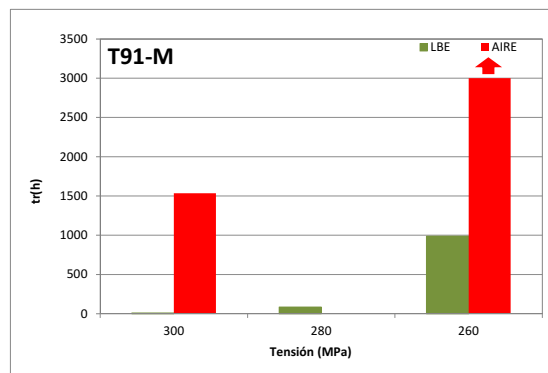


Figura 5-31. Diagrama de tiempo de rotura (h) frente a tensión (MPa) para el acero T91-M en aire y LBE a 500 °C.

En las curvas características: deformación frente a tiempo, de las probetas ensayadas en LBE presentadas en el apartado 4. *Resultados*, se puede observar como el paso al régimen terciario se produce de forma precoz tras un breve primario y secundario, destacando un salto en el valor de la deformación que lleva de forma drástica a dicho régimen y finalmente a la rotura del material.

En concreto, en la Figura 5-32 se puede detectar dicho salto de forma más clara, el cual también es registrado por Jianu en [47] para un acero T91 ensayado en LBE A 550 °C ($10^{-6}\%$ en peso).

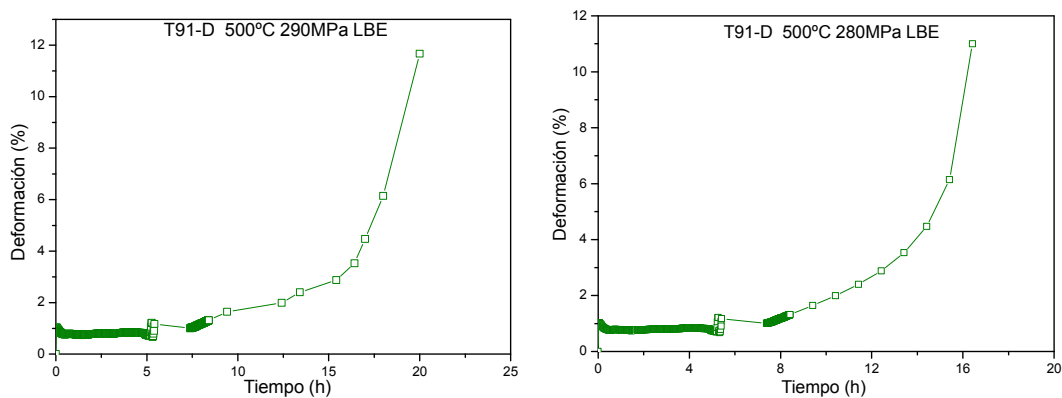


Figura 5-32. Curvas deformación frente al tiempo del acero T91-D ensayado en LBE a 500 °C.

Este comportamiento indica que además de estar llevándose a cabo los mecanismos de termofluencia que pueden operar como respuesta a este fenómeno mecánico, existe un fuerte efecto del metal líquido en contacto con el metal, de tal forma que este se ve directamente afectado en su respuesta mecánica en termofluencia.

Además, la bibliografía consultada [40,43,47-50] muestra como el comportamiento en termofluencia de aceros F/M en LBE, para concentraciones de oxígeno en el metal líquido de entre 10^{-6} - $10^{-7}\%$, en peso depende de la carga aplicada:

- A elevadas cargas: ya que es muy probable que se produzca la rotura del material debido al mojado directo del LBE en el acero y por tanto a una rápida propagación de las grietas debido a la adsorción del LBE en dichas grietas. Al estar sometido el material a elevada carga, a pesar de estar en condiciones de concentración de oxígeno disuelto en el LBE capaz de dar lugar a una capa protectora en el acero, esta podría

verse agrietada como consecuencia directa del efecto de la tensión, dando lugar al mojado del LBE en el metal y por tanto se daría el fenómeno conocido como fragilización por metal líquido.

- A bajas tensiones: en este caso, y debido a que existe una menor probabilidad de rotura drástica de la capa de óxido, puede darse una competición entre procesos de resaneamiento de la capa de óxidos y fenómenos de disolución de elementos del propio acero en determinadas zonas del material. El tiempo para regenerar de nuevo una capa protectora podrá depender de cómo en dichas zonas, empobrecidas de oxígeno tras la rotura de la capa formada con anterioridad, entra en competición con los fenómenos de disolución. Por tanto, es posible que el acero se vea protegido del efecto del metal líquido, gracias a un adecuado nivel de concentración de oxígeno disuelto en el LBE, y que se obtenga un comportamiento en termofluencia comparable con el obtenido en aire.

Los ensayos en termofluencia que se han realizado en LBE en la presente tesis, se encontrarían en el rango de alta tensión. Por tanto, la drástica reducción del tiempo de rotura en LBE estaría directamente relacionada con el fenómeno de fragilización por metal líquido.

Tras una adecuada limpieza para eliminar los restos de metal líquido de las probetas, el análisis mediante SEM y EDX ha permitido revelar en la zona próxima a la estricción y fractura de la probeta, múltiples grietas y microgrietas que muestran la rotura de la capa de óxido (exterior: Fe,O e interior: Fe,Cr,O), dejando áreas de exposición directa del acero con el LBE.

La Figura 5-33 muestra un ejemplo representativo de lo detectado en el análisis de todas las probetas. El análisis en EDX, revela zonas de rotura de la mencionada capa de óxido con la aparición de numerosas fisuras y grietas, cuya propagación parece acción directa del fenómeno de fragilización por metal líquido. Por tanto, la capa de óxido formada sobre el acero no está resultando lo suficientemente protectora, adherente o con unas características mecánicas como para soportar la tensión a la que se ven sometidas durante el proceso de termofluencia, quebrando rápidamente y dejando expuesto al material al metal líquido.

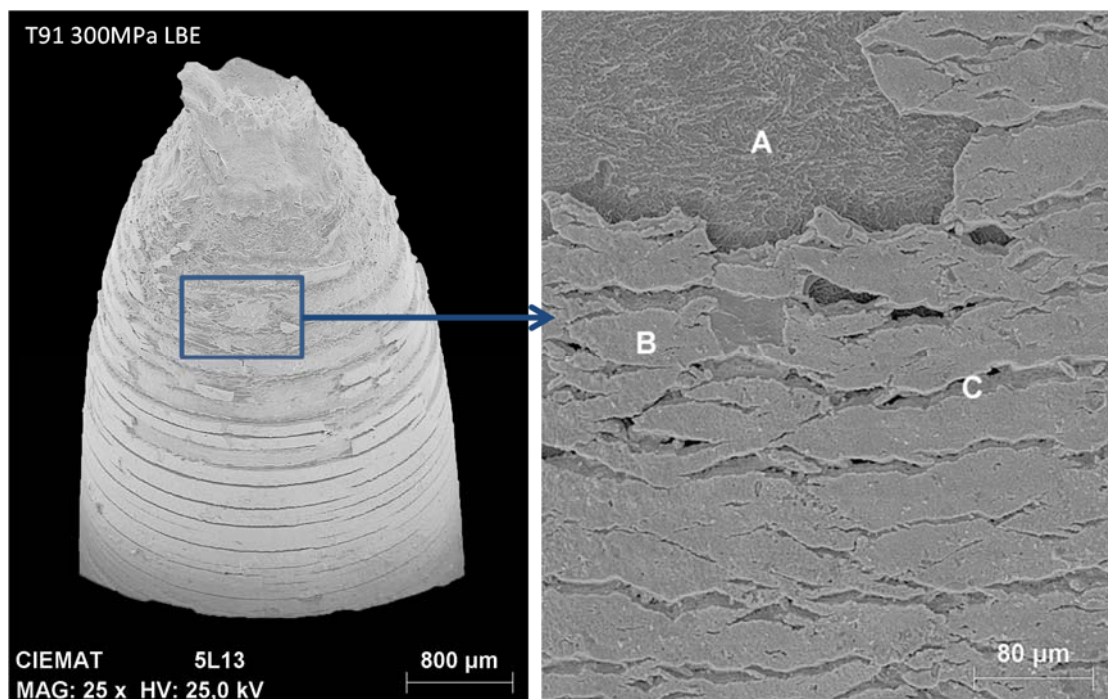


Figura 5-33. Probeta de acero T91-D tras ser ensayada en termofluencia a 300MPa y a 500 °C, para una concentración de oxígeno disuelto de $10^{-7}\%$ en peso sometida a limpieza.

Tabla 5-10. EDX realizado en las zonas A, B y C de la Figura 5-33.

Atom.%(norm.)	O	Cr	Fe	Pb	Bi
A: (T91)	0	8.14	91.86	0	0
B: (Fe,O)	38.84	0.98	56.21	3.16	0.97
C: ((Fe,Cr,O)	6.73	3.26	88.57	1.07	0.37

El estudio del corte transversal de las zonas alejadas de la fractura del material, como el que se puede ver en la Figura 5-34, también ha permitido observar zonas en las que la capa de óxido había comenzado a romperse, con la introducción del LBE en la misma. Además se aprecia la aparición de microcavidades que pronto hubiesen dado lugar a la rotura final de la misma permitiendo un contacto directo con el metal líquido en estas zonas también de la probeta. Cabe destacar como este efecto solo se ha detectado bajo tensión, y no en los ensayos estáticos realizados y que se muestran en el siguiente apartado 5.3.2 *Ensayos en Condiciones estáticas*.

En la misma figura se puede destacar también, atendiendo al hecho de que siempre se muestran las imágenes más representativas de todas las probetas estudiadas, como dicho corte transversal permite observar que no se ha producido una pérdida significativa de la sección eficaz de la probeta como consecuencia directa de la formación de la capa de óxido.

Por tanto, no se debe tomar este fenómeno como posible causa de la reducción del tiempo de rotura e incremento de la velocidad de deformación, que se registra en LBE respecto en aire.

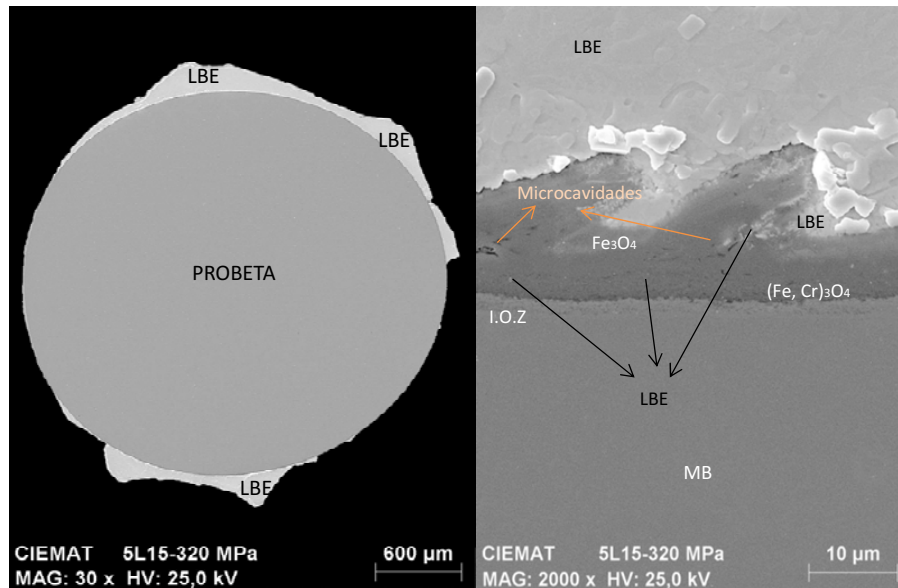


Figura 5-34. Corte transversal alejado de la zona de fractura de una probeta de acero T91-D tras ser ensayada en termofluencia a 320MPa y a 500 °C, para una concentración de oxígeno disuelto de $10^{-7}\%$.

El estudio de la superficie de fractura de las probetas ensayas en LBE en comparación con la fractografía obtenida en aire para las probetas ensayadas en las mismas condiciones muestra una clara reducción de la zona dúctil. La Figura 5-35 muestra un ejemplo claro de cómo en LBE, el material ha sufrido una fragilización del material obteniéndose una zona frágil y una dúctil.

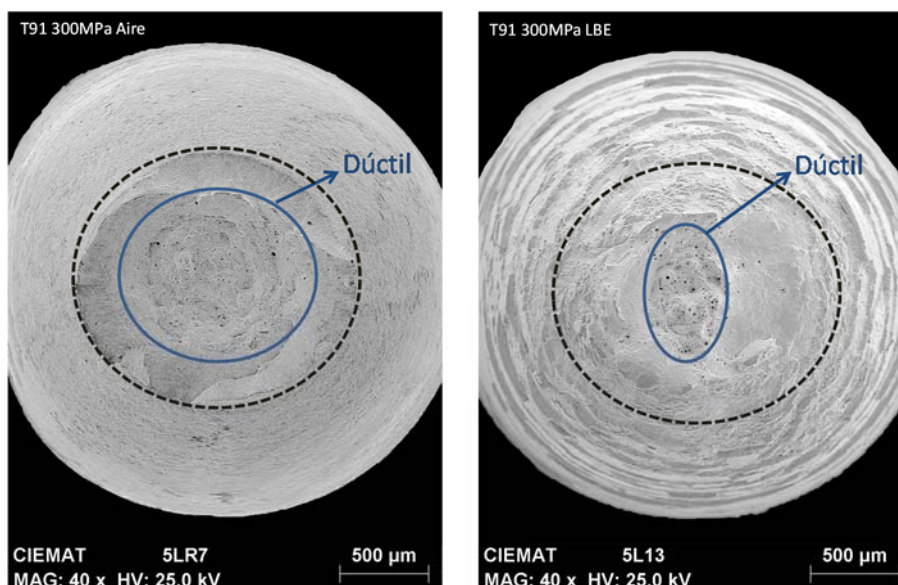


Figura 5-35. Fractografía obtenida para dos probetas de acero T91-D: una ensaya en aire y la otra en LBE a 500 °C y a 300MPa.

Yurechko en [48], para ensayos realizados a bajas tensiones (100-200MPa), no ve ningún efecto para ensayos de termofluencia realizados para un acero T91 a 650 °C en LBE con una concentración de oxígeno disuelto de $10^{-6}\%$ en peso con respecto a los resultados en aire. Tampoco en estas mismas condiciones encuentra en [26] ningún claro efecto en la reducción del tiempo de rotura ni un incremento de la velocidad de deformación comparando dichas condiciones: 650 °C y con una concentración de oxígeno disuelto en LBE de $10^{-6}\%$ en peso, con los resultados registrados en termofluencia en aire para tres aceros ODS de un porcentaje en cromo del 9, 12 y 14% en [26].

En cambio en [26], en el análisis fractográfico de las probetas ensayadas a mayores tensiones sí que comienza a detectar una reducción de la zona dúctil en el estudio de las superficies de fractura así como la aparición de grietas a lo largo de la probeta. En este caso, dicho efecto lo atribuye directamente a un efecto de fragilización por metal líquido como consecuencia de la aplicación de una tensión mayor, y que se encuentra de acuerdo los resultados obtenidos en la presente tesis, en la cual, todos los ensayos han sido llevados a cabo a altas tensiones.

Jianu en [47] propone que las probetas ensayadas de acero T91 en LBE con una concentración de oxígeno disuelto de $10^{-6}\%$ en peso para ensayos de termofluencia, se pueden ver afectadas directamente por el contacto del LBE con la superficie desprotegida del acero (rotura de capa de óxido, etc.) debido al ataque por disolución del metal desprotegido, así como por la propagación de las grietas debido al mojado del mismo por el LBE. Capas de óxido quebradizas o de tamaño que puede ser tanto insuficiente como muy elevado (ambos casos no protectoras), o capas de óxido porosas que permiten poco a poco la penetración del LBE, pueden ser algunos de los factores decisivos en la reducción del tiempo de rotura registrado en termofluencia.

Para elevadas cargas, Jianu concluye como al estar sometido a mayor deformación, el registro de tiempos de ruptura se ve tan reducido en LBE como consecuencia directa de una propagación de grietas por un contacto directo del metal líquido con el acero. El LBE adsorbido por la superficie del acero actúa como una cuña en las pequeñas fisuras acelerando el proceso de rotura. También detecta al igual que en la presente tesis: numerosas grietas y microcavidades en el examen en SEM de las probetas, así como una reducción de la zona dúctil en la fractografías de las mismas.

Weisenburger en [49] realiza un estudio también con el acero T91 mediante ensayos de termofluencia en LBE y con una concentración de oxígeno disuelto en el mismo de $10^{-6}\%$ en peso. Cabe destacar como no encuentra efecto del metal líquido en los resultados obtenidos, interrumpiendo los ensayos a partir de un número determinado de horas al no registrar fallo por termofluencia. Su rango de tensiones no supera los 220MPa, ya que indica que su objetivo es encontrarse a bajas tensiones para no producir el agrietamiento de la capa de óxido que podría dar lugar a la fragilización por metal líquido. También en [51] realiza ensayos, en este caso con tubos de acero T91 a bajas tensiones.

Dai en [52] realiza ensayos de tracción en probetas previamente agrietadas y no agrietadas a distintas velocidades de deformación en LBE para un acero T91, con una concentración de oxígeno disuelto en el metal líquido de $10^{-6}\%$, observando como las probetas agrietadas sufren rápidamente el efecto del metal líquido, ya que el mojado del metal líquido se ve aún más favorecido y acelera el proceso de fragilización a pesar de realizar ensayos en diferentes valores de deformación.

Por tanto, los resultados obtenidos en termofluencia en LBE a alta tensión y que da lugar a tiempos de ruptura tan reducidos con respecto a los registrados en aire, son consecuencia directa de la rotura de la capa de óxido que deja al acero en contacto directo con el metal líquido. El LBE es adsorbido en el fondo de la grieta y actúa además como una cuña en las microgrietas y fisuras, reduciendo drásticamente su resistencia a termofluencia.

La morfología, tamaño, adherencia, resistencia mecánica, etc. de la capa de óxido que se forma en el acero en función de las condiciones de concentración de oxígeno, dará lugar a un carácter más o menos protector al acero. Por ejemplo, las capas no deben de exceder en espesor, ya que un aumento drástico en su crecimiento las hace más vulnerables y quebradizas y hace que sea mucho más fácil de desprender de la superficie original del propio acero [43]. Este hecho hace que la capa de óxido quiebre prácticamente al inicio del ensayo (una vez aplicada la carga), permitiendo que el LBE tenga contacto directo con el propio material (mojado del material), introduciéndose en las primeras grietas y favoreciendo su propagación llegando a producir la rotura del material.

Debido a la importancia de las características de la capa de óxido que se forma en el acero en unas determinadas condiciones de concentración de oxígeno en LBE, se decidió realizar ensayos en condiciones estáticas (sin estar sometidas a carga pero en el mismo dispositivo

experimental) con placas del acero T91-D, para analizar a diferentes tiempos de exposición si presentan un carácter más o menos protector y que las hará más propensas a la rotura, etc.

5.3.2 Ensayos en condiciones estáticas

Los ensayos se realizaron en condiciones estáticas, empleando el mismo dispositivo de ensayo de termofluencia, con placas del acero T91-D en LBE a 500 °C para diferentes tiempos de exposición, con el fin de estudiar también su evolución con el tiempo y compararlo con la bibliografía existente.

Además, a través de estos ensayos estáticos, se pretendió corroborar como la condición de concentración de oxígeno disuelto en LBE experimental se encuentra de acuerdo con el teórico introducido, ya que el dispositivo no cuenta de un sensor oxígeno que lo permita monitorizar durante el ensayo.

La apariencia superficial final que presenta el LBE contenido en las cápsulas al finalizar los ensayos muestra una capa superior de óxido de color amarillo-rojizo que podrían corresponder a óxidos de plomo y/o bismuto (Figura 5-36).



Figura 5-36. Imagen de una de las cápsulas tras el ensayo en LBE para condiciones estáticas en dispositivo de termofluencia para metal líquido.

El análisis de los mismos en el ESCA, reveló que se trataban efectivamente de: PbO y en menor medida de Pb_3O_4 . El monóxido de plomo, PbO , llamado litargirio y que se genera “calentando el plomo al aire” [43-44] presenta normalmente un color amarillento, el cual seguramente se

obtuvo al final del ensayo, ya que una vez terminado el ensayo, se interrumpe progresivamente la entrada de gases que regulan la concentración de oxígeno en la cápsula durante el enfriamiento. El aporte de color rojizo correspondería al minio, Pb_3O_4 , cuya temperatura de descomposición se encuentra a partir de los 550 °C [44]. Al realizarse los ensayos a una temperatura inferior, 500 °C, hace que su presencia sea detectable en la superficie del LBE de la cápsula al final del ensayo a pesar de haber realizado el ensayo para una concentración de oxígeno disuelto en el metal líquido de $\sim 10^{-7}\%$ peso.

El análisis EDX realizado a lo largo de las capas de óxido encontradas en las placas de T91-D ha permitido observar como: la parte externa de la capa de óxido se encuentra formada principalmente por hierro y oxígeno, con algún resto de LBE. La capa interna es una sub-capa fundamentalmente formada por óxidos mixtos de hierro y cromo y oxígeno, con un ligero enriquecimiento del contenido en cromo respecto al 8% atómico del material base. También se detecta la presencia de una zona de difusión de oxígeno justo debajo de la espinela.

La Figura 4-32 presentada anteriormente, muestra la evolución del espesor de la capa de óxido frente el tiempo de exposición en LBE para las placas de acero T91-D estudiadas. Desde las primeras horas de ensayo se detectó la presencia de capa de óxido sobre la superficie de las placas, mostrando un elevado espesor tras 100 horas de exposición. A partir de ahí, se registró una paulatina degradación del espesor para las siguientes horas de exposición, llegando incluso al desprendimiento de la misma de la superficie del acero para 900 horas de exposición, mostrando así la vulnerabilidad de las mismas.

Martín en [43] detecta para ensayos estáticos realizados para un acero F/M en LBE y para una concentración de oxígeno disuelto en el metal líquido de $\sim 10^{-7}\%$ peso (relación $H_2/H_2O \sim 0,3$) a 535 °C, la misma estructura de capas de un tamaño de aproximadamente 20 μm tras 500 horas de exposición (parte externa formada por hierro y oxígeno mientras que la capa interna por hierro, cromo y oxígeno, y una zona de difusión de oxígeno justo debajo de la anterior).

También indica como dichas capas fueron degradándose a medida que se aumentaba el tiempo de exposición en LBE, llegando a desaparecer después de 3000 horas de exposición. Esta degradación con el tiempo también se ha podido observar para las placas de T91-D ensayadas a mayores tiempos de exposición.

En cambio, Martín para temperaturas entorno a los 550°C y a una concentración de oxígeno de $\sim 10^{-7}\%$ peso encuentra un comportamiento muy diferente, y es que a tan solo 100 horas ya detecta disolución en el acero F/M, indicando la elevada influencia de la temperatura en las condiciones de ensayo, al registrar un comportamiento tan diferente con tan solo 15°C de diferencia.

En ese caso, destaca como el proceso competitivo que existe entre oxidación y disolución haría que este segundo fuese mucho más rápido, siendo por tanto necesario para la formación y/o mantenimiento de las capas de óxido protectoras en LBE no solo emplear una concentración superior a la marcada en las líneas de equilibrio del diagrama de Ellingham, sino llegar a superar un determinado valor crítico. Dicha hipótesis también fue enunciada por Yachmenyoy en [45]. Siendo por tanto a su vez importantes otros parámetros como la temperatura y el acabado superficial del acero entre otros.

Por tanto, indicaría como a pesar de registrar tiempos cortos, se formaría sobre la superficie de los aceros F/M capas de óxidos aparentemente estables y adherentes, en función de los valores exactos de concentración de oxígeno y temperatura, se vería favorecido en mayor o menor medida el crecimiento de las mismas dando lugar a capas más o menos protectoras.

Cabe recordar, como en general, capas de un tamaño elevado muestran un carácter más frágil y vulnerable a la aparición de fisuras y grietas, debido a las tensiones de compresión a las que se van viendo sometidas dichas capas, y que se agravaría después al verse sometido el material a tensión [44,46].

De este modo, un elevado crecimiento de las mismas las debilitaría, dejando de ser capas protectoras debido a la aparición de fenómenos de degradación (fisuras, etc.) que dieran lugar a la penetración de LBE, e incluso produciendo la separación de las mismas de la superficie del acero. A tiempos largos de operación se vería de forma más clara una competición por tanto entre los procesos de disolución ocasionados en los puntos debilitados de las capas anteriormente descritos, y el resanado de las capas de óxido.

Por tanto, a pesar de no contar con un dispositivo experimental sin un sensor de concentración de oxígeno, y de acuerdo con la bibliografía consultada para ensayos estáticos realizados con una relación H_2/H_2O equivalente a $\sim 10^{-7}\%$ peso para un acero F/M, los datos registrados en el

estudio de crecimiento y caracterización de las capas de óxido se encuentran de acuerdo a lo esperado.

La influencia no solo de la concentración de oxígeno disuelto en LBE y la temperatura, sino también el tiempo de exposición en estas condiciones antes de estar sometido a otro fenómeno mecánico como el de termofluencia, propone como trabajo futuro un estudio en profundidad no solo de las características morfológicas, tamaño, etc. de las capas de óxido sino de su resistencia mecánica. De este modo, un estudio más en profundidad de las mismas haría capaz de detectar las condiciones más adecuadas de formación de una capa de óxido más resistente a mayores tensiones, y hacer que los aceros T91 puedan estar sometidos a cargas más elevadas en termofluencia, sin que se vean expuestos al fenómeno de fragilización por metal líquido.

BIBLIOGRAFÍA

1. Davis, J. R. "Tensile testing" ASM International, 2nd edition (2004).
2. Hernández, R. "Caracterización mecánica en termofluencia de un acero de rotor de turbina mediante el uso de probetas subdimensionadas" Proyecto Fin de Máster Universidad Carlos III de Madrid (2013).
3. Hernández, R.; Serrano, M. "Recopilación bibliográfica de creep" CIEMAT DT/ME-17/II-12 (2012).
4. Calvillo, P. et. al. "Estudios del comportamiento a fluencia de un acero tipo P91" Anales de mecánica de la fractura Vol.18 p.130-136 (2001).
5. Holmstrom, S. "Engineering Tools for Robust Creep Modeling" VTT Publications 728 (2010).
6. Moro, L. et. al. "Estudio comparativo de parámetros que permiten predecir propiedades al creep de un acero" Anales SAM, pp.117-121 (1999).
7. Segle, P. et.al. "Some issues in life assessment of longitudinal seam welds based on creep tests with cross-weld specimens" International Journal of Pressure Vessels and Piping, Vol. 66, pp. 199-222 (1996).
8. Olbricht, J. et. al. "Characterization of the creep properties of heat resistant 9–12% chromium steels by miniature specimen" Materials Science & Engineering, Vol. 585, pp.335–342 (2013).

9. Lim, R. et. al. "Modeling and experimental study of the tertiary creep stage of grade 91 steel" International Journal of Fracture Vol. 169, pp.169-229 (2011).
10. Cui, Y. et. al. "Modeling and Experimental Study of Long Term Creep Damage in Austenitic Stainless Steels" Procedia Materials Science, Vol. 3, pp. 122-128 (2014).
11. Annual Book of ASTM Standards, ASTM "Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products" Vol.1, 370, Annex 6, (2003).
12. John, M.; Holt, T. "Uniaxial tension testing" Alpha Consultants and Engineering, ASM International pp.124-142 (1999).
13. Kromholz, k., et. al. "Size effect studies of the creep behaviour of a pressure vessel steel at temperatures from 700 to 900 °C" Journal of Nuclear Materials Vol. 305, pp.112-123.
14. Shrestha, T. et.al. "Creep rupture behavior of Grade 91 steel" Materials Science & Engineering Vol. 565, pp. 382-391 (2013).
15. Basirat, M. et.al. "A study of the creep behavior of modified 9Cr-1Mo steel using continuum-damage modeling" International Journal of Plasticity Vol.37, pp.95-107(2012).
16. Klueh, R. L., Nelson, A. T. "Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors" Journal of Nuclear Materials, Vol. 371, Issues 1-3, 15, pp. 37-52 , (2007).
17. Zhou, X., et.al. "Evolution of creep damage in a modified ferritic heat resistant steel with excellent short-term creep performance and its oxide layer characteristic" Materials Science & Engineering Vol. 608, pp. 46-52 (2014).
18. Choudhary, B. K., et.al. "Creep behavior of modified 9Cr-1Mo ferritic steel" Journal of Nuclear Materials Vol.412, pp. 82-89 (2011.)
19. Kimura, K., et.al. "Long-term creep deformation property of modified 9Cr-1Mo steel" Materials Science & Engineering Vol. 510-511, pp. 58-63 (2009).
20. Das, A., et. al. "Geometry of dimples and its correlation with mechanical properties in austenitic stainless steel" Scripta Materialia Vol. 59, pp.1014-1017 (2008).
21. Srivastava, A. et. al. "Effect of specimen thickness on the creep response of a Ni-based single-crystal superalloy" Acta Materialia Vol. 60 (16), pp. 5697-5711 (2009).
22. NIH ImageJ, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>.
23. Wilshire, B., et.al. "Creep strain analysis for steel" Metals and Surface Engineering, Woodhead Publishing Series, pp.421-445 (2008).
24. Nabarro, F. R. N., et.al. "The Physics of creep" Taylor &Francis, London, pp.22-25 (1995).

25. Leckie, F. A., et.al. "Constitutive equations for creep rupture", Acta Metallurgica, Vol. 25, pp.1059–1070, (1977).
26. Yurechko, M. et.al. "Creep-rupture test on chromium-containing conventional and ODS steels in oxygen-controlled Pb and air at 650 °C" Nuclear Engineering and Design Vol. 280, pp. 686-696 (2014).
27. Parker, J. D. "The effect of specimen size on creep behaviour" Welding in the world. Vol.37 (5), p.233-241 (1996).
28. Hyde. T. H. et. al. "Requirements for and use of miniature test specimens to provide mechanical and creep properties of materials: a review" International Materials Reviews Vol. 52, No. 4 p.213-255 (2007).
29. Storesund, J.; Tung, S. "Geometrical effect on creep in cross weld specimens" International Journal Pressing Vessel & Piping, Vol. 62, pp.179-193 (1995).
30. Fernández, M. P. "Estudio de las propiedades metalúrgicas de los aceros martensíticos de activación reducida para su aplicación en los reactores de fusión" Tesis Doctoral Universidad Carlos III de Madrid (2007).
31. F. Abe, et.al. "New ferritic heat resitant steels for 650 °C Boilers" 3rd EPRI Conference Advanced Matyerials Technology for fossil power plants, University of Wales Swansea (2001).
32. Isik, M. I. et.al. "On the nucleation of Laves phase particles during high-temperature exposure and creep of tempered martensite ferritic steels" Acta Materialia, Vol. 81, pp. 230-240 (2014).
33. Zavaleta, N. et.al. "Influencia del tiempo del revenido a 780 °C en la Resistencia al creep del acero martensítico-ferrítico T91" Congreso SAM/CONAMET, pp.338-343 (2007).
34. Zielinska-Lipiec, A. et.al. "The influence of heat treatments on the microstructure of 9% chromium steels containing tungsten" Journal of Materials Technology Vol. 64, pp.397-405 (1997).
35. Hu, Z. et.al. "Microestructure evolution in 9Cr martensitic steel during long-term creep at 650 °C" Journal of iron and steel research, Vol. 19, pp. 55-59 (2012).
36. Zavaleta, N. et.al. "Evolution of precipitated phases during prolonged tempering in a 9%Cr1%MoVNb ferritic-martensitic steel: influence on creep performance" Materials Science and Engineering Vol. 528, pp. 4019-4029 (2011).
37. Masuyama, F. "Advances in creep damage/life assessment technology for creep strength enhanced ferritic steels" Procedia Engineering Vol. 55, pp. 591-598 (2013).

38. Wang, X. et.al. "Laves-phase evolution during aging in fine grained heat-affected zone of a tungsten-strengthened 9%Cr steel weldment" Journal of Materials Processing Technology, Vol. 219, pp. 60-69 (2015).
39. García, N. "Desarrollo de Nuevos Aceros Ferríticos ODS para Aplicaciones Nucleares" Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid (2014).
40. Serrano, M. et.al. "Uniaxial creep test results of 12CrODS steels in aire" DT/ME-32/SPE-13 (2013).
41. Zakine, C. et.al. "Creep behaviour of ODS steels" Materials Science and Engineering Vol. 219, pp. 102-108 (1996).
42. Zakine, C. et.al. "Plasticity of oxide dispersion strengthened ferritic alloys" Journal de physique IV, Colloque C7, supplement au Journal de Physique 111, Vol. 3 (1993).
43. Martín, F. J. "Corrosión de materiales estructurales en el eutéctico plomo-bismuto bajo condiciones estáticas y dinámicas" Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2005).
44. Babor, J. A. et.al. "Tratado de Química General Moderna", Ed. Marín, 7ª edición (1965).
45. Muller, G. et.al. "Results of steel corrosion tests in flowing liquid Pb/Bi at 420-600 degrees C after 2000 h", Journal of Nuclear Materials, Vol. 301 (1), pp. 40-46 (2002).
46. Gnecco, F. et.al. "Corrosion behaviour of steels in lead-bismuth at 823 K", Journal of Nuclear Materials, Vol. 335 (2), pp. 185-188 (2004).
47. Jianu, A. et.al. "Creep to rupture test of T91 steel in flowing Pb-Bi eutectic melt at 550 °C" Journal of Nuclear Materials Vol. 394, pp. 102-108 (2009).
48. Yurechko, M. et.al. "Creep-to-rupture of 9%Cr in air and oxygen-controlled lead at 650 °C" Journal of Nuclear Materials Vol. 419, pp. 320-328 (2011).
49. Weisenburger, A. et.al. "Creep, creep-rupture test of Al-surface-alloyed T91 steel in liquid lead bismuth at 500 and 550 °C" Journal of Nuclear Materials Vol. 431, pp. 77-84 (2012).
50. Old, C. F. "Liquid metal embrittlement of nuclear materials" Journal of Nuclear Materials, Vol. 92 (1), pp.2 (1980).
51. Weisenburger, A. et.al. "T91 cladding tubes with and without modified FeCrAlY coatings exposed in LBE at different flow, stress and temperature conditions" Journal of Nuclear Materials Vol. 376, pp. 274-281 (2008).
52. Dai, Y. et.al. "Slow strain rate tensile tests on T91 in static lead-bismuth eutectic" Journal of Nuclear Materials Vol. 356, pp. 222-228 (2006).

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

Las conclusiones extraídas como resultado del trabajo experimental desarrollado durante la caracterización en termofluencia para diferentes aceros F/M candidatos a reactores de IV Gen, se presentan a continuación divididas en tres apartados haciendo referencia: al efecto de tamaño de probeta, caracterización en termofluencia en aire y en metal líquido.

6.1 Conclusiones relativas al efecto de tamaño de probeta en ensayos de termofluencia

- El uso de probetas miniatura para el estudio del acero T91 en termofluencia es adecuado debido al carácter conservativo que presenta, atendiendo siempre al hecho de que se obtendrían valores mínimos de tiempo de rotura junto con mayores valores de elongación y un corto régimen terciario.
- El uso de estas probetas sub-dimensionadas suministra por tanto, valores válidos en cuanto a los parámetros más importantes en termofluencia como son: el estudio de los mecanismos de deformación, modo de fallo, y métodos de extrapolación.
- El diseño del tamaño y la geometría de probeta exige del cumplimiento del mayor número de relaciones proporcionales incluidas en las normas estándar aplicables al estudio de la termofluencia, con el fin de reproducir de forma más correcta el comportamiento del material empleando una menor cantidad del mismo.
- La probeta tipo M5, a pesar de ser la de menor tamaño, es la que reproduce de forma más correcta el comportamiento del material. Para la adecuada interpretación de los resultados, se atenderá al hecho de que los tiempos de rotura obtenidos serán inferiores a los que se registran por una probeta estándar pero por tanto de carácter más restrictivo. Y además, los valores de elongación serán mayores pero podrán ser correlacionados con los obtenidos por probetas estándar a través de las relaciones de Bertella-Olivier.

6.2 Conclusiones relativas a la caracterización en termofluencia de aceros T91

- Acero T91-D frente T91-M:
 - El estudio de dos aceros T91 ha mostrado la gran diferencia que puede existir en cuanto a la resistencia en termofluencia, a pesar de contar con una composición y proceso de fabricación muy similar.
 - Pequeñas adiciones en la composición, como son las de boro y cobalto, junto con una diferente temperatura de revenido, pueden dar lugar a pequeñas diferencias microestructurales, como es simplemente el tamaño y distribución de precipitados aunque sean de igual composición, que otorga una mayor estabilidad térmica durante el proceso de termofluencia.
 - El tamaño de los precipitados que normalmente se encuentran en los aceros T91 (carburos $M_{23}C_6$) afecta directamente a la resistencia en termofluencia. Precipitados de mayor tamaño, provocarían una mayor coalescencia de los mismos ante el fenómeno de termofluencia, acelerando así la iniciación del daño por termofluencia en lugar de actuar como inhibidores de movimiento.
- Acero T91 frente T91-ODS
 - La adición de partículas de óxido por molienda mecánica incrementa las propiedades a alta temperatura para el acero T91-ODS estudiado: dureza, tracción y termofluencia.
 - A pesar que se produce un incremento del tiempo de rotura en termofluencia, es necesario estudiar los mecanismos de deformación ya que la rotura que se sufre no es deseable, ya que es súbita y frágil.

6.3 Conclusiones relativas al efecto del metal líquido en los ensayos de termofluencia

- Los ensayos de termofluencia llevados a cabo en LBE con una concentración de oxígeno en LBE de $10^{-7}\%$ a elevadas cargas, registra tiempos de rotura muy inferiores a los registrados en aire, disminuyéndose por tanto su resistencia a termofluencia.

- Una concentración de oxígeno en LBE de $10^{-7}\%$ en peso da lugar a un proceso de formación de una doble capa de óxido sobre el acero T91 (capa externa: Fe, O y capa interna Fe, O, Cr).
- Al someterse el material a elevada carga en termofluencia, se produce la rotura de la capa de óxido formada a una concentración de oxígeno en LBE de $10^{-7}\%$, que lleva al mojado directo del metal líquido con el acero. De este modo se produce por tanto una rápida propagación de las grietas, debido a la adsorción del metal líquido en las mismas, dándose un fenómeno conocido como fragilización por metal líquido.
- Las características: composición, tamaño, adherencia, resistencia mecánica, etc. de las capas de óxido formadas sobre el acero, resultan determinantes en su comportamiento frente al fenómeno de la termofluencia, viéndose directamente influenciadas por la temperatura, concentración de oxígeno disuelto en el LBE y tiempo de exposición frente al mismo, antes de exponerse al fenómeno de la termofluencia.

CAPÍTULO 7

LÍNEAS FUTURAS

7. LÍNEAS FUTURAS

A partir del trabajo desarrollado en la presente investigación, se plantean a continuación las siguientes líneas de trabajo futuro:

- **Estudio de la influencia de la temperatura y tiempo de revenido** en la resistencia a termofluencia para aceros T91 así como de otros **tratamientos termomecánicos** mediante el estudio y evolución de la microestructura y en especial, de la composición, tamaño y distribución de los precipitados, a través de técnicas más precisas de extracción de los mismos (réplicas de TEM, etc.).
- **Análisis de los mecanismos de deformación del acero T91-ODS a alta temperatura** mediante la combinación de técnicas de deformación y caracterización in-situ.
- **Estudio de la ventana de velocidad de deformación-temperatura** en la que los aceros T91 para unas determinadas condiciones de operación no sufran el mecanismo de fragilización por metal líquido.
- **Caracterización mecánica de las capas de óxido** formadas en los aceros T91 en LBE.

ANEXO

PUBLICACIONES

PUBLICACIONES EN REVISTAS

Autores: M. Serrano, A. García-Junceda, R. Hernández, M. Hernández-Mayoral

Título: On anisotropy of ferritic ODS alloys

Revista: Materials, Science and Technology Vol. 30, 13b, pp.1664-1668 (2014).

Resumen: Ferritic oxide dispersion strengthened (ODS) alloys are candidate materials to be used as cladding for long term fast reactors, due to their high strength at high temperature and good swelling and irradiation resistances. The fabrication of cladding tubes is usually made by a succession of cold deformation steps where a deformation induced anisotropic microstructure could take place, which would affect the mechanical behaviour of the tube. The characterization of this microstructural anisotropy is one of the key issues in the development of cladding ODS tubes. In this paper, the microstructural anisotropy of a Fe–14Cr–ODS extruded bar and a Fe–12Cr–ODS plate is characterised and its effect on the mechanical properties is analysed by tensile, impact and small punch testing. In both materials, a reduction of the ductility is observed in the transverse specimens. In addition, the fracture behaviour seems to be strongly dependent on the location of the crack plane regarding the elongated grained microstructure.

CONTRIBUCIONES EN CONGRESOS Y SEMINARIOS

Congreso: EMR 2015: The Energy and materials research conference

Título: Evaluation of the effect of chemical composition and consolidation procedure on the ductility of ODS alloys

Tipo de participación: Oral

Autores: M. Serrano, N. García-Rodríguez, M. Hernández-Mayoral, E. Oñorbe, R. Hernández, A. García-Junceda, M. Campos, J. M. Torralba

Ciudad de realización: Madrid, España

Fecha de realización: 25/02/2015-27/02/2015

Seminario: Ciclo de Seminarios de Jóvenes investigadores CIEMAT

Título: Comportamiento mecánico de materiales a elevada temperatura (Contribución oral)

Tipo de participación: Oral

Autor: R. Hernández

Ciudad de realización: Madrid, España

Fecha de realización: 31/10/2014

Seminario: Seminario de materiales organizado por GTP, Instituto Álvaro Alonso Barba

Título: Comportamiento mecánico de materiales a alta temperatura

Tipo de participación: Oral

Autor: R. Hernández

Ciudad de realización: Leganés, Madrid, España

Fecha de realización: 21/05/2014

Congreso: EUROMAT 2013

Título: On the anisotropy of ferritic ODS alloys

Tipo de participación: Oral

Autores: M. Serrano, A. García-Junceda, R. Hernández, M. Hernández-Mayoral

Ciudad de realización: Sevilla, España

Fecha de realización: 08/09/2013-13/09/2013

Congreso: MUNECO School: International School on Materials Under Extreme Conditions

Título: Creep properties of high chromium alloys in contact with heavy liquid metals

Tipo de participación: Poster

Autores: R. Hernández, F. J. Martín, M. Serrano

Ciudad de realización: Miraflores de la Sierra, Madrid, España

Fecha de realización: 11/06/2012-15/06/2012

PARTICIPACIÓN EN PROYECTOS EUROPEOS

Denominación del proyecto: MATTER: MATERIALS TESTING and Rules, VII Programa Marco de la Unión Europea, (2011-2015).

Documentación científico-técnica:

1. M. Serrano, R. Hernández, M. Yurechko “Creep test guidelines for cladding tubes and miniaturized specimens” Deliverable D3.3, MATTER Project (FP7: 269706, 2015).
2. R. Hernández, M. Serrano “Miniaturized specimens for creep test” Deliverable D3.3 CIEMAT ANNEX, MATTER Project (FP7: 269706, 2015).
3. K. Lambrinou, S. Gavrilov, C. Schroer, V. Tsisar, A. Heinzl; M. Serrano, R. Hernández, A. Gessi “Liquid Metal Corrosion Results: Literature Review”, Deliverable 3.6: Part A, MATTER Project (FP7:269706, 2015).
4. R. Hernández, M. Serrano, F.J. Martín “CIEMAT contribution to the round robin test of steel corrosion in oxygen-containing LBE” D3.6 MATTER Project (FP7:269706, 2015).
5. R. Hernández, M. Serrano, S. Merino, D. Gómez, F. J. Martín “Experimental results in static HLM” Deliverable D3.6 –Part B. MATTER Project (FP7:269706, 2015).
6. M. Serrano, R. Hernández, Y. Dai, E. Altstadt, M. Houska “Investigations of special effects by small punch test” Deliverable D2.5, MATTER Project (FP7: 269706, 2015).

Denominación del proyecto: GETMAT: Gen IV and Transmutation Materials Cross-cutting project – Materials for transmutation technologies and advanced reactor systems. VII Programa Marco de la Unión Europea, (2008- 2013).

Documentación científico-técnica:

1. M. Serrano, A. García-Junceda, R. Hernández, M. Hernández-Mayoral
“On anistropy of ferritic ODS alloys” Materials, Science and Tecnology
Vol. 30, 13b, pp.1664-1668 (2014).
2. M. Serrano, R. Hernández, M. Yurechko “Report on creep to rupture
test in Pb of ODS steels T91 ODS steel” Deliverable D2.7c GETMAT
Project (FP7:2121175, 2013).

